ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

CINQUIÈME SÉRIE.

1881.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, BOUSSINGAULT,
WURTZ, BERTHELOT, PASTEUR,

AVEC LA COLLABORATION DE

M. BERTIN.

CINQUIÈME SÉRIE. — TOME XXIII.

PARIS,

G. MASSON, ÉDITEUR,

LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,

Boulevard Saint-Germain

(en face de l'École de Médecine).

IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,

Quai des Augustins, 55.

1881

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

DES MOUVEMENTS PÉRIODIQUES DU SOL ACCUSÉS PAR DES NIVEAUX A BULLE D'AIR

(Deuxième année);

PAR M. PH. PLANTAMOUR.

Cette Note est destinée à faire connaître la suite de mes observations de niveaux du 1er octobre 1879 au 30 septembre 1880.

La disposition des niveaux et la manière de les observer étant exactement les mêmes que précédemment, il est inutile de les retracer ici : on en trouvera tous les détails dans mon Mémoire de l'année dernière [1]. Je désire seulement répondre à une observation qui m'a été faite par quelques personnes qui pensaient que les niveaux placés dans la cave sur une construction en maçonnerie *adossée* contre le mur extérieur ouest de la maison pouvaient être influencés par les mouvements propres de ce dernier, plutôt que par ceux du sol. Or, pendant le printemps et l'été de 1878, les niveaux étaient posés directement sur le sol, presque au milieu de la cave, et les mouvements du sol qu'ils ont accusés pendant ce temps étaient sensiblement plus grands que

---

(1) *Archives des Sciences physiques et naturelles*, 3e période, t. II, p. 641, numéro de décembre 1879.

ceux qu'on a observés dans la même saison, pendant deux années consécutives, sur la table en maçonnerie. Il va sans dire que ce fait ne tranche pas la question d'une manière absolue, mais il me semble qu'il autorise la présomption que ce ne sont pas les oscillations possibles et même probables du mur extérieur, sous l'action de la température, qui occasionnent les mouvements de la bulle des niveaux. Sur le dé en maçonnerie, les niveaux se trouvent encore à plus de 1^{m} au-dessous du terrain extérieur. Dans le pavillon du limnographe, où les toutes premières observations ont été faites, ils reposaient sur le sol et il n'y a point de mur extérieur. La lecture de l'échelle des niveaux presque à ras le sol était d'ailleurs trop pénible pour être continuée.

Laissant de côté cette année les mouvements diurnes, qui ont été suffisamment mis en lumière dans le Mémoire susmentionné, et qui ne peuvent guère varier d'une année à l'autre que dans des limites très restreintes, je me suis borné à deux observations par jour, à 9^{h} du matin et à 6^{h} du soir; la première un peu après le minimum et la seconde un peu avant le maximum diurne, dont la moyenne fournit une valeur assez exacte de l'inclinaison du jour.

J'ai introduit en outre une petite modification dans le tracé des courbes. L'année dernière, les courbes représentaient les mouvements de la bulle en millimètres de l'échelle des niveaux; il m'a paru bien préférable, connaissant la valeur du millimètre en secondes d'arc, de calculer pour chaque jour le nombre de secondes correspondant au nombre moyen de millimètres accusés par le niveau, de manière que la courbe indiquât directement l'inclinaison du sol en secondes. Dans le but de rendre les courbes de l'année dernière comparables à celles de cette année, pour lesquelles j'ai dû adopter une division plus petite des ordonnées en raison de la plus grande amplitude de l'oscillation annuelle de l'est à l'ouest, j'ai reproduit

et mis en regard sur la même Planche (voir *Pl. I*) les courbes des deux niveaux pour l'année 1878-1879, calculées aussi en secondes en même temps que celles de 1879-1880. Dans l'échelle de la courbe, chaque division, ou 2^{mm} des ordonnées, correspond à $1''$.

Je rappellerai en outre que les deux lignes renforcées aux extrémités desquelles se trouvent les mots *Est* ou *Sud* et un zéro représentent pour les niveaux respectifs la position du centre de la bulle au commencement des observations, le 1er octobre 1878 pour le niveau orienté de l'est à l'ouest et le 23 décembre de la même année pour celui placé dans le méridien. Les secondes positives correspondent à une élévation du côté de l'est ou du sud au-dessus de ce point de départ et les secondes négatives à un abaissement du côté de l'est ou du sud au-dessous de ce même point.

En tête de chaque courbe et au mois de janvier se trouve inscrite l'année de la courbe. Pour l'année 1880, j'ai supprimé le 29 février, dont la cote pour le niveau Est-Ouest était la même que celle du 1er mars et pour le niveau Sud-Nord que celle du 28 février.

Les observations ont été interrompues, pour cause d'absence, en 1879, du 7 au 21 octobre. Cette petite lacune n'a pas d'importance, parce que le mois d'octobre est celui de l'année pendant lequel le sol éprouve le moins d'oscillations; en effet, pendant ces quinze jours, la variation d'inclinaison dans la direction du parallèle n'a été que de $0'',08$ et dans le sens du méridien de $0'',42$.

J'ai réuni dans les Tableaux qui suivent les variations exactes du centre de la bulle, calculées en secondes, les fractions de seconde ne pouvant pas être rendues rigoureusement par une courbe à aussi petite échelle que celle de la Planche.

Variations d'inclinaison du côté Est *évaluées en secondes d'arc.*

Octobre 1878 à septembre 1879.

Dates.	Octobre.	Novembre.	Décembre.	Janvier.	Février.	Mars.	Avril.	Mai.	Juin.	Juillet.	Août.	Septembre.
1........	0″	− 5″,11	− 9″,67	−13″,26	−15″,41	−15″,57	−11″,17	−12″,03	− 9″,56	− 0″,86	+ 6″,34	+ 7″,09
2........	− 0,31	4,56	10,04	12,89	15,41	16,00	10,95	12,03	9,51	1,50	6,18	7,04
3........	0,54	4,94	10,24	12,89	15,10	15,36	11,70	12,24	9,51	1,34	6,71	6,77
4........	0,80	5,48	10,47	12,72	14,12	15,46	11,87	12,51	8,75	1,18	6,82	7,30
5........	0,64	5,96	10,42	12,89	13,96	15,25	11,87	12,19	8,65	1,50	6,82	9,07
6........	0,80	6,18	10,24	13,69	14,61	15,20	11,92	11,71	7,95	1,61	5,53	10,31
7........	0,64	6,06	10,79	14,44	14,61	14,77	11,87	11,81	7,52	1,13	3,81	10,42
8........	0,80	6,66	11,92	14,87	13,53	14,34	11,92	12,57	6,98	0,32	3,33	10,47
9........	0	6,55	13,30	15,04	13,37	14,34	11,92	12,62	6,83	0,37	3,28	6,82
10........	0,86	7,52	12,73	15,84	12,78	14,24	11,92	12,67	6,60	0,97	3,22	6,44
11........	0,59	7,36	13,26	15,20	12,35	14,29	11,92	12,89	5,91	1,02	3,76	5,96
12........	1,18	6,77	12,99	15,36	12,35	13,53	12,08	12,73	5,69	0,86	4,03	5,48
13........	1,29	7,57	14,07	16,11	12,35	13,58	12,40	12,78	6,12	0,81	4,72	5,85
14........	1,61	7,57	14,55	17,34	12,35	14,24	12,62	12,51	6,55	0,32	5,58	6,39
15........	1,34	7,52	14,01	17,61	12,35	14,82	12,62	12,40	6,12	0,16	6,18	6,28
16........	1,82	8,05	14,55	17,08	12,35	14,50	12,51	12,78	6,12	+ 0,43	5,91	6,39
17........	1,82	8,05	14,50	16,59	12,51	13,80	12,67	12,78	6,12	0,81	4,94	6,12
18........	1,72	8,32	14,23	15,84	12,73	13,48	12,73	12,78	6,12	1,40	4,40	6,44
19........	1,07	8,32	15,25	16,27	12,56	13,59	12,51	12,67	6,28	1,99	4,56	6,93
20........	0,97	8,32	14,66	15,73	12,56	13,21	12,94	11,71	5,96	2,90	4,78	7,30
21........	1,50	8,32	14,39	16,75	12,56	13,05	12,51	10,90	5,21	2,52	5,75	7,30
22........	0,91	8,59	14,34	16,86	12,56	12,83	12,57	10,47	4,73	1,29	6,07	7,30
23........	1,88	9,34	16,22	16,59	12,56	12,40	12,73	10,47	4,51	1,13	6,18	5,75
24........	2,15	9,40	17,08	16,16	13,48	12,40	12,57	11,22	4,30	1,72	6,87	5,75
25........	2,15	9,40	17,40	15,57	14,44	12,46	12,30	11,11	4,51	2,25	6,60	5,64
26........	2,04	8,43	17,40	15,57	14,98	12,46	12,05	10,85	4,67	3,17	5,85	3,65
27........	2,79	8,38	15,95	15,68	14,98	12,24	12,24	10,79	3,81	3,49	5,69	2,15
28........	2,84	8,43	15,04	15,68	15,36	12,19	11,44	10,79	2,58	3,49	6,23	0,54
29........	3,49	8,32	14,98	15,53	.....	12,19	11,54	10,47	1,83	3,92	6,60	1,83
30........	3,87	9,13	13,91	15,30	.....	12,08	11,97	10,54	1,18	5,15	6,82	4,19
31........	5,15	....	13,42	15,36	.....	11,44	.....	9,88	....	6,28	8,59	....

Variations d'inclinaison du côté **Est** *évaluées en secondes d'arc.*

Octobre 1879 à septembre 1880.

Dates.	Octobre.	Novembre.	Décembre.	Janvier.	Fevrier.	Mars.	Avril.	Mai.	Juin.	Juillet.	Août.	Septembre.
1	+ 4",25	+ 5",26	− 27",60	− 82",91	− 88",01	− 83",45	− 83",82	− 82",91	− 84",04	− 78",19	− 80",55	− 75",61
2	4,51	5,26	33,24	82,21	88,01	83,45	84,15	82,54	84,09	78,67	80,66	75,82
3	5,15	5,21	51,66	82,32	87,69	83,02	84,31	81,89	82,70	79,37	81,09	75,08
4	5,85	5,02	51,60	82,27	87,58	82,70	83,88	81,73	83,07	79,90	81,63	74,75
5	5,85	3,70	51,55	82,16	87,21	82,00	83,61	81,52	83,61	80,44	81,19	74,64
6	5,85	2,36	51,44	83,29	87,48	81,68	84,20	81,34	83,34	80,60	80,55	74,27
7	....	2,09	64,01	83,61	87,69	81,25	84,52	81,19	83,34	79,85	80,50	74,43
8	....	1,98	65,35	83,82	87,85	80,87	84,36	81,19	82,70	80,44	80,66	74,59
9	....	1,93	72,60	84,20	87,37	80,87	84,41	82,00	83,07	79,74	80,66	74,05
10	....	1,88	72,54	84,63	86,62	80,98	84,68	82,00	82,70	80,01	80,93	74,05
11	....	1,72	74,86	84,84	86,24	81,19	84,68	82,27	82,27	79,80	80,55	74,43
12	....	1,66	80,76	84,95	85,87	80,92	84,84	82,11	82,54	78,56	80,50	74,64
13	....	1,66	85,17	85,22	85,33	81,30	84,63	80,82	82,32	78,19	80,50	75,29
14	....	− 2,68	85,17	85,54	85,81	81,34	84,41	80,12	82,27	77,65	80,28	75,82
15	....	4,72	83,88	85,65	85,92	81,41	83,76	80,01	82,21	77,60	79,37	75,93
16	....	5,42	86,19	85,65	85,70	81,34	83,13	79,80	81,89	76,95	79,16	76,63
17	....	5,58	86,39	85,81	85,60	81,34	82,86	80,23	81,95	76,17	78,51	76,84
18	....	5,58	86,67	85,39	84,74	81,41	82,64	81,19	80,92	77,39	78,51	77,06
19	....	5,58	86,88	85,54	84,19	82,32	82,27	82,11	79,80	76,17	78,13	77,11
20	....	5,58	86,83	86,13	83,61	82,75	82,16	82,43	79,69	77,43	77,65	77,06
21	....	5,58	86,67	87,74	83,07	82,91	81,95	82,70	79,69	77,03	77,86	77,48
22	+ 5,77	5,64	86,88	88,73	83,02	83,50	82,00	82,91	80,39	79,15	77,76	77,06
23	5,37	5,64	87,15	89,30	82,70	83,72	82,00	82,91	80,17	79,80	77,66	77,06
24	5,37	5,58	87,15	88,06	83,02	83,72	81,95	82,64	80,39	79,26	77,66	76,06
25	5,37	5,58	88,33	88,93	82,91	83,72	81,95	82,37	80,60	78,94	77,53	76,36
26	5,37	5,80	88,71	88,73	82,70	83,82	81,78	81,57	80,12	78,40	76,95	76,09
27	5,37	16,86	85,77	89,52	83,07	83,72	82,05	81,36	80,12	79,21	77,27	75,98
28	5,31	16,86	85,86	89,95	83,50	83,40	81,73	81,68	79,42	79,64	77,06	76,15
29	5,31	20,08	87,69	88,28	83,45	83,23	81,78	82,75	78,78	78,94	76,74	76,20
30	5,31	27,71	84,79	88,17	.....	83,50	82,27	83,34	77,70	78,94	78,51	76,25
31	5,31	.....	83,50	88,17	.....	83,56	.....	83,61	.....	78,13	76,15	.....

Variations d'inclinaison du côté Sud *évaluées en secondes d'arc.*

Décembre 1878 à septembre 1879.

Dates.	Octobre.	Novembre.	Décembre.	Janvier.	Février.	Mars.	Avril.	Mai.	Juin.	Juillet.	Août.	Septembre
1	....	....	....	+ 0,75	+ 1,20	+ 1,45	+ 2,78	+ 3,15	+ 2,86	+ 2,28	+ 1,70	+ 0,16
2	....	....	....	0,91	1,20	1,41	2,90	3,11	2,70	2,74	1,82	0,21
3	....	....	....	0,75	1,37	1,41	3,15	3,11	2,70	3,15	2,03	0,33
4	....	....	....	0,91	1,37	1,37	3,36	3,15	2,70	3,03	2,32	0,25
5	....	....	....	0,83	1,16	1,58	3,24	3,15	2,56	3,15	2,45	0,00
6	....	....	....	0,75	1,24	1,58	3,15	3,15	2,53	3,24	2,61	0,12
7	....	....	....	0,62	1,45	1,66	3,15	3,32	2,53	2,99	2,74	0,12
8	....	....	....	0,62	1,45	1,74	3,07	3,53	2,49	2,45	2,61	0,00
9	....	....	....	0,58	1,58	1,95	3,19	3,73	2,36	2,41	2,36	0,16
10	....	....	....	0,00	1,49	2,12	2,78	3,82	2,61	2,57	1,87	0,46
11	....	....	....	0,41	1,66	2,20	3,11	3,73	2,49	2,70	1,58	0,46
12	....	....	....	0,33	1,66	2,20	3,36	3,40	2,49	2,57	1,37	0,41
13	....	....	....	− 0,08	1,70	2,24	3,15	3,07	2,59	2,53	1,37	0,25
14	....	....	....	0,37	2,03	2,49	3,24	3,03	3,03	2,49	1,33	0,04
15	....	....	....	0,21	2,07	2,57	3,53	3,07	3,07	2,45	1,29	− 0,16
16	....	....	....	0,08	2,12	2,82	3,61	3,19	3,07	2,28	1,37	0,33
17	....	....	....	+ 0,12	2,28	2,74	3,61	3,15	3,11	2,03	1,58	0,46
18	....	....	....	0,21	2,12	2,70	3,36	3,40	3,40	1,82	1,53	0,62
19	....	....	....	0,12	2,03	2,78	3,19	3,57	3,32	1,66	1,41	0,80
20	....	....	....	0,17	2,20	2,78	3,15	3,36	3,11	1,82	1,20	0,95
21	....	....	....	0,12	2,20	2,65	3,19	3,19	2,90	1,87	0,95	1,04
22	....	....	....	0,21	2,12	2,78	3,15	3,11	2,61	2,20	0,83	1,08
23	....	....	+ 0,17	0,33	1,91	2,86	2,90	3,11	2,82	2,32	0,91	0,83
24	....	....	0,04	0,54	1,62	2,99	3,11	3,36	2,53	1,99	0,95	0,80
25	....	....	0,12	0,54	1,58	3,03	3,15	3,36	2,70	1,70	1,08	0,62
26	....	....	0,00	0,46	1,62	3,07	3,11	3,44	2,82	1,45	1,16	0,21
27	....	....	0,21	0,54	1,66	3,03	3,19	3,40	2,61	1,33	1,12	0,24
28	....	....	0,46	0,95	1,45	2,95	3,11	3,32	2,36	1,37	0,95	0,58
29	....	....	0,54	1,04	....	2,90	3,15	3,28	2,20	1,49	0,54	0,80
30	....	....	0,79	1,08	....	2,95	3,11	3,07	2,07	1,62	0,37	1,04
31	....	....	0,75	1,16	....	2,95	....	2,99	....	1,66	0,16	....

Variations d'inclinaison du côté Sud *évaluées en secondes d'arc.*

Octobre 1879 à septembre 1880.

Dates.	Octobre.	Novembre.	Décembre.	Janvier.	Février.	Mars.	Avril.	Mai.	Juin.	Juillet.	Août.	Septembre.
1	— 1″,04	— 2″,41	— 3″,90	— 3″,90	— 4″,11	— 1″,91	— 2″,32	— 1″,31	— 0″,83	— 2″,82	— 1″,91	— 3″,73
2	1,12	2,41	3,98	3,90	4,07	1,99	2,16	1,58	0,29	2,90	1,45	3,73
3	1,45	2,12	3,73	3,90	4,15	1,99	1,95	1,83	0,58	2,78	1,41	3,73
4	1,66	2,03	3,73	3,78	4,15	1,99	1,99	1,78	0,66	2,24	1,24	3,78
5	1,70	1,87	3,32	3,69	4,07	2,07	2,16	1,74	0,66	2,16	1,49	3,78
6	1,70	1,91	3,61	3,65	4,11	1,95	2,12	1,70	0,46	2,28	1,74	3,90
7	....	2,07	3,82	3,53	3,94	1,95	2,24	1,62	0,54	2,32	1,74	3,57
8	....	2,20	3,78	5,65	3,82	1,95	1,87	1,41	1,12	2,74	1,87	3,69
9	....	2,24	3,73	3,61	3,90	1,74	1,95	1,33	1,29	2,86	2,03	3,78
10	....	2,24	3,86	3,69	3,78	1,58	1,99	1,41	1,37	2,86	2,03	3,57
11	....	2,20	3,86	3,69	3,57	1,49	2,03	1,41	1,45	2,74	2,24	3,73
12	....	2,24	3,94	3,73	3,61	1,49	2,12	1,70	1,04	2,74	2,32	3,94
13	....	2,12	4,02	3.73	3,61	1,29	2,24	2,03	1,16	2,95	2,41	3,69
14	....	2,16	4,11	3,78	3,57	1,29	2,32	2,20	1,45	3,00	2,70	3,44
15	....	2,24	4,11	3,78	3,15	1,29	2,36	2,32	1,49	3,03	2,82	3,40
16	....	2,07	4,23	3,78	2,86	1,29	2,36	2,20	1,79	3,11	2,99	2,95
17	....	2,03	4,40	3,65	2,95	1,04	2,45	2,16	1,91	3,07	3,07	3,03
18	...	2,12	4,65	3,65	3,03	1,12	2,53	2,03	2,03	3,03	2,95	3,07
19	....	2,32	4,81	3,65	3,15	0,91	2,45	1,41	2,20	3,19	2,95	3,19
20	....	2,53	4,81	3,44	3,11	0,79	2,45	1,29	2,53	3,24	2,95	3,28
21	....	2,66	4,85	3,36	2,86	0,83	2,53	1,29	2,36	2,90	2,95	3,03
22	— 2,12	2,66	4,56	3,24	2,86	0,66	2,45	1,29	2,28	2,70	2,99	3,36
23	2,12	2,94	4,56	3,40	2,45	0,46	2,20	1,29	2,16	2,32	3,07	3,53
24	2,07	2,99	4,61	3,69	2,24	0,66	2,03	1,29	1,95	2,36	3,19	3,94
25	2,03	3,03	4,52	3,69	2,20	0,66	1,87	1,37	1,87	2,24	3,28	4,23
26	2,07	3,69	4,48	3,78	1,99	0,66	1,91	2,07	1,87	2,41	3,36	4,11
27	2,20	4,40	4,56	3,57	2,03	0,66	1,29	2,16	2,03	2,32	3,36	4,19
28	2,24	4,27	4,44	3,61	2,03	0,91	1,41	2,20	2,16	2,32	3,48	4,19
29	2,32	4,15	4,27	3,82	2,03	1,74	1,45	1,62	2,49	2,36	3,61	4,23
30	2,41	3,98	4,07	3,86	....	2,36	1,41	1,16	2,74	2,41	3,69	4,02
31	2,45	....	3,90	4,02	....	2,36	....	1,00	....	2,32	3,73	....

De la comparaison des deux années, il ressort différents faits que je vais passer en revue. Et d'abord, occupons-nous du niveau orienté de l'est à l'ouest. On remarque que dès le milieu de novembre le côté Est baisse rapidement, que ce mouvement s'accentue d'une manière inattendue vers la fin du mois et se prolonge jusqu'au 26 décembre, où il atteint la cote de — 88″,71 ; il se relève ensuite de 6″,55 jusqu'au 5 janvier pour baisser de nouveau et atteindre graduellement, le 28 janvier, le minimum de l'année, — 89″,95. A partir de cette date, le côté est se relève lentement, mais en une très faible mesure relativement à l'année précédente, en suivant assez régulièrement les hausses et les baisses journalières de la température extérieure. L'amplitude totale de l'abaissement du côté Est du 4 octobre 1879 au 28 janvier 1880 a été de 95″,80 : l'année précédente, l'amplitude de l'oscillation n'avait été que de 28″,08.

Deux faits sont particulièrement frappants dans cette courbe :

1° L'abaissement prodigieux de fin novembre à fin janvier, et qui n'est pas justifié par un très grand abaissement absolu de la température du mois de décembre, puisque le maximum de froid n'a été que de — 15°, mais qui s'explique en partie par une température moyenne exceptionnellement basse, laquelle a été de — 6°, 08, c'est-à-dire de 6°,88 au-dessous de la moyenne admise. Y a-t-il une corrélation entre ce grand abaissement du côté Est et des secousses de tremblement de terre plus ou moins éloignées? Celles qui ont été ressenties dans le pays le 4 et le 30 décembre 1880 et le 27 janvier 1881 (cette dernière très forte à Berne) n'ont produit aucune agitation particulière de la bulle.

2° Le côté Est ne s'est relevé pendant l'été que d'une quantité insignifiante, en comparaison de l'année précédente, puisqu'il est resté en moyenne à près de 80″ au-

dessous du point de départ, malgré la température plus élevée de l'été et surtout malgré la chaleur des quinze derniers jours du mois de juillet. Il faut donc croire qu'il y a un autre facteur que la température extérieure qui occasionne ces mouvements du sol, mais il n'a pas encore été possible d'en discerner la nature.

Quant au niveau orienté du sud au nord, il n'a pas été influencé par le froid exceptionnel de l'hiver : les mouvements qu'il a accusés présentent la plus grande ressemblance avec ceux de la première année. L'amplitude totale de l'oscillation annuelle a été la seconde année de $4'',56$; la première année elle avait été de $4'',89$. La courbe s'est maintenue pendant toute l'année au-dessous du point de départ de 1878, ce qui tient à ce que les observations n'avaient commencé que le 23 décembre au lieu du 1er octobre. Les deux courbes du niveau placé dans le méridien offrent un parallélisme frappant l'une à l'égard de l'autre. On remarque en outre que celle de 1879-1880 reproduit ce fait encore inexpliqué que, tandis que les oscillations de hausse et de baisse du côté Sud suivent généralement, mais avec un léger retard, les variations de la température extérieure d'octobre à mars, elles se présentent en sens opposé à ces dernières d'avril à octobre, comme dans la courbe de 1878-1879, fait qui ne se produit pas dans la direction de l'est à l'ouest, dans laquelle les oscillations du côté Est se produisent pendant toute l'année dans le même sens que les variations de la température extérieure. On est donc conduit à reconnaître que les oscillations dans la direction du méridien sont aussi en partie déterminées par une autre cause que la température extérieure.

Les observations des niveaux, qui seront continuées pendant plusieurs années, fourniront peut-être quelque éclaircissement à cet égard.

RECHERCHES SUR L'INFLUENCE EXERCÉE PAR L'ISOMÉRIE DES ALCOOLS ET DES ACIDES SUR LA FORMATION DES ÉTHERS COMPOSÉS;

Par M. N. MENSCHUTKIN.

DEUXIÈME MÉMOIRE.

CINQUIÈME PARTIE.

ÉTHÉRIFICATION DES ALCOOLS POLYATOMIQUES.

Dans les trois derniers Chapitres de mon premier Mémoire, j'ai étudié les régularités qui se manifestent dans l'éthérification des alcools monoatomiques et des phénols; dans le présent Chapitre, je ferai l'étude de l'éthérification des alcools polyatomiques. Cette étude est donnée dans les deux sections de ce Chapitre. Dans la première Section j'étudie l'éthérification des glycols, afin de voir l'influence qu'exerce l'isomérie des glycols sur leur éthérification et de constater si les règles qui régissent l'éthérification des alcools monoatomiques trouvent une application dans ce cas. La deuxième Section contient une étude comparative de l'éthérification des alcools tri, tétra et hexatomiques, principalement au point de vue de l'influence de la polyatomicité de l'alcool sur la formation des éthers composés.

I.

FORMATION DES ÉTHERS ACÉTIQUES DES ALCOOLS DIATOMIQUES.

La classe des glycols, découverte par M. A. Würtz, contient maintenant assez de termes pour fournir des matériaux à une étude approfondie de leur éthérification. Mais une étude pareille à celle que je viens de donner pour

les alcools monoatomiques me parut être au-dessus de mes forces; c'est pourquoi je ne me suis arrêté qu'aux effets les plus saillants de l'influence de l'isomérie des glycols sur leur éthérification.

L'étude de la formation des éthers des alcools monoatomiques m'a montré que, parmi les divers facteurs qui concourent à l'établissement de l'équilibre dans la réaction d'un alcool monoatomique sur un acide monobasique, c'est la nature primaire, secondaire ou tertiaire de l'alcool qui est le facteur principal, dont dépend le caractère de l'éthérification. Je me suis borné à étudier les alcools diatomiques seulement par rapport à l'influence qu'exerce leur nature primaire, secondaire ou tertiaire sur leur éthérification, et je ne discuterai dans cette Section du Chapitre que les données de l'éthérification de 1 molécule de l'alcool diatomique par 2 molécules d'acide acétique, donnant naissance à l'éther neutre. Les autres données, que le lecteur trouvera dans la description des expériences, seront discutées plus loin.

Pour constater l'influence de l'isomérie sur la formation des éthers, j'ai fait choix des alcools diatomiques suivants. Parmi les glycols primaires, j'ai étudié le glycol éthylénique, $CH^2(HO)$, $CH^2(HO)$, et le glycol triméthylénique, $CH^2(HO)$, $CH^2\,CH^2(HO)$; le glycol propylénique, CH^3, $CH(HO)$, $CH^2(HO)$, fut choisi comme glycol intermédiaire primaire-secondaire; le glycol pseudobutylénique, CH^3, $CH(HO)$, $CH(HO)CH^3$, était le représentant des glycols secondaires; enfin la pinacone, $(CH^3)^2C(HO)$, $C(HO)(CH^3)^2$, et la résorcine, $C^6H^4(HO)^2$, constituent, la première un glycol tertiaire, la deuxième un phénol diatomique.

La méthode expérimentale appliquée à l'étude de la formation des éthers des alcools diatomiques a été la même que celle qu'on emploie dans l'étude de l'influence de l'isomérie sur la formation des éthers des alcools monoatomiques.

Passons à la description des expériences avec les alcools diatomiques ci-dessus mentionnés.

Glycol éthylénique, $CH^2(HO)$, $CH^2(HO)$. — J'ai fait des expériences avec deux échantillons de ce glycol : l'un provenait de la fabrique de Kahlbaum, l'autre fut préparé par M. Kachirsky, en faisant agir l'eau et le carbonate de potasse sur le bromure d'éthylène. Les deux échantillons, après des purifications convenables, se trouvèrent identiques et donnèrent les mêmes résultats à l'éthérification. Le point d'ébullition était de 197°.

Éthérification de 1 molécule de glycol et de 1 molécule d'acide acétique. — Facteur : 0,4918.

Série.	Facteur.
73.....	0,4919

Série.	1h.	144h.	168h.	216h.	288h.
73.....	52,41	69,66	70,04	69,79	69,96
	51,36				

Éthérification de 1 molécule de glycol et de 2 molécules d'acide acétique. — Facteur : 0,6593.

Séries.	Facteurs.
74.....	0,6592
75.....	0,6593

Séries.	1h.	7h.	24h.	120h.	144h.	168h.	192h.
74....	43,29	53,91	54,00	54,18	54,53	»	»
	43,14						
75....	42,68	»	»	53,08	53,92	53,57	53,72
	42,61						

Éthérification de 1 molécule de glycol et de 3 molécules d'acide acétique. — Facteur : 0,7438.

Série.	Facteur.
76.....	0,7444

Série.	7h.	24h.	120h.
76...	43,45	43,54	43,48

Éthérification de 1 molécule de glycol et de 4 molécules d'acide acétique. — Facteur : 0,7947.

Série.	Facteur.
77.....	0,7951

Série.	7h.	24h.
77........	37,07	36,53

Éthérification de 1 molécule de glycol et de 6 molécules d'acide acétique. — Facteur : 0,8530.

Série.	Facteur.
78.....	0,8693

Série.	7h.	24h.
78........	24,74	25,26

Dans le Tableau suivant on a réuni les moyennes pour les vitesses initiales absolues et les limites des systèmes étudiés.

Nombre de molécules d'acide acétique sur 1 de glycol.	Vitesse initiale absolue.	Limite.
1.............	51,88	69,86
2.............	42,93	53,86
3.............	»	43,49
4.............	»	36,80
6.............	»	25,00

Glycol triméthylénique, $CH^2(HO), CH^2, CH^2(HO)$. — Ce glycol fut préparé par l'excellent procédé de M. Reboul (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XIV, p. 500). Le point d'ébullition était de 213° à 214° (sans correction).

Éthérification de 1 molécule de glycol et de 1 molécule d'acide acétique. — Facteur : 0,4404.

Série.	Facteur.
79.....	0,4414

Série.	1h.	168h.	192h.	216h.
79........	59,53	75,32	75,48	75,99

Éthérification de 1 molécule de glycol et de 2 molécules d'acide acétique. — Facteur : 0,6122.

Série.	Facteur.
80.....	0,6129

Série.	1h.	7h.	144h.	168h.
80........	49,24 49,35	58,91	60,27	59,87

Éthérification de 1 molécule de glycol et de 4 molécules d'acide acétique. — Facteur : 0,7594.

Série.	Facteur.
81.....	0.7600

Série.	24h.	120h.	144h.
81.........	36,67	35,98	36,38

Le Tableau suivant donne les moyennes pour les vitesses initiales et les limites de ces systèmes.

Nombre de molécules d'acide acétique sur 1 de glycol.	Vitesse initiale absolue.	Limite.
1...........	59,53	76,59
2...........	49,29	60,07
4...........	»	36,34

Glycol propylénique, CH^3, CH (HO) CH^2 (HO). — Ce glycol fut préparé par la distillation de la glycérine avec de la soude, d'après le procédé de M. Belohoubec (*Berliner Berichte*, t. XII, p. 1872). J'ai donné la préférence à ce procédé, parce qu'on obtient directement le glycol et non pas son éther acétique, comme dans le procédé classique de M. A. Würtz. La saponification de l'éther acétique du glycol propylénique n'est pas avantageuse : ou bien il y a perte de substance, ou bien l'éther n'est pas complètement décomposé. Le produit obtenu avec de la glycérine après purification passait de 189° à 193°, la plus grande partie

distillant de 189° à 191°, la plus petite de 191° à 193°. J'ai fait l'éthérification de ces deux fractions : elles donnèrent des chiffres très proches pour la vitesse initiale et un peu divergents pour la limite.

Éthérification de 1 molécule de propylglycol et de 1 d'acide acétique. — Facteur : 0,4404.

Série.	Facteur.
82.....	0,4495

Série.	1h.	144h.
82...............	40,67	58,51

Éthérification de 1 molécule de propylglycol et de 2 molécules d'acide acétique. — Facteur : 0,6122.

Séries.	Facteurs.
83.....	0,6122
84.....	0,6118

Séries.	1h.	120h.	144h.	168h.
83.........	35,81	49,82	»	48,59
	35,96	»	»	»
84.........	37,03	»	51,97	51,56
	36,92	»	»	»

La première de ces deux séries d'expériences a été exécutée avec la fraction de propylglycol passant de 189° à 191°, la deuxième avec celle bouillant de 191° à 193°. Quoique les chiffres diffèrent pour ces deux séries, l'écart n'est pas assez grand pour empêcher de prendre les moyennes que je donne dans le Tableau suivant :

Nombre de molécules d'acide acétique sur 1 de glycol.	Vitesse initiale absolue.	Limite.
1.............	40,67	58,51
2.............	36,43	50,83

Glycol pseudobutylénique,

$(CH^3), CH(HO), CH(HO), CH^3.$

J'ai préparé ce glycol en traitant le bromure de pseu-

dobutylène, CH^3, CHBr, CHBr, CH^3, par l'acétate d'argent. Le pseudobutylène fut obtenu par l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool isobutylique; les butylènes obtenus furent liquéfiés dans un mélange réfrigérant, et l'isobutylène séparé du pseudobutylène en dissolvant le premier dans de l'acide sulfurique additionné convenablement d'eau. L'opération a été menée en vase clos à la température ambiante. Le pseudobutylène non dissous a été transvasé dans un gazomètre et transformé en bromure (1). L'action de l'acétate d'argent sur le bromure de pseudobutylène est lente; je l'ai continuée quatre jours à 100°. L'éther acétique obtenu fut saponifié par la potasse, récemment fondue, en menant la réaction très lentement au commencement.

Le glycol pseudobutylénique n'a pas été obtenu jusqu'à présent à l'état de pureté parfaite (le glycol butylénique de M. A. Würtz étant préparé avec un butylène de structure inconnue). J'avais trop peu de ce glycol à ma disposition pour pouvoir bien étudier ses propriétés. Le point d'ébullition était de 182° à 184°, le même que le point d'ébullition du glycol butylénique de M. A. Würtz.

Éthérification de 1 molécule de glycol et de 2 molécules d'acide acétique. — Facteur : 0,5714.

Série.	Facteur.
85.....	0,5713

Série.	1h.	24h.	144h.	216h.
85......	17,71	32,91	32,77	32,69
	17,78			

La vitesse initiale absolue est en moyenne égale à 17,79 pour 100, et la limite est, en moyenne, égale à 32,79 pour 100.

---

(1) M. D. Konovaloff m'a obligeamment donné des indications pour la préparation du pseudobutylène.

Pinacone, $C^6H^{14}O^2 = (CH^3)^2C(HO), C(HO), (CH^3)^2$. — L'hydrate de pinacone de la fabrique de Kahlbaum donne aisément le glycol à la distillation. Son point d'ébullition parfaitement constant était à 172°; il se solidifiait aisément en une masse cristalline parfaitement blanche.

Éthérification de 1 molécule de pinacone et de 2 molécules d'acide acétique. — Facteur : 0,5714.

Série.	Facteur.
86......	0,5713

Série.	1h.	24h.	168h.	192h.
86.......	2,65	2,97	4,78	5,85
	2,51	»	»	»

L'action de l'acide acétique sur la pinacone rappelle en tout point l'action de cet acide sur les alcools monoatomiques tertiaires. La vitesse initiale et la limite de l'éthérification sont très petites : la première est égale à 2,58, la deuxième à 5,85 pour 100. Comme c'était le cas pour les alcools tertiaires, cette limite n'est pas la limite vraie du système; l'action de l'acide acétique à 155° sur la pinacone est accompagnée de la décomposition de ce dernier. La décomposition devient sensible après quelques heures de chauffage à 155°; il se forme des hydrocarbures, en partie liquides, en partie se séparant en flocons blancs, insolubles dans l'alcool faible, ce qui entrave le dosage volumétrique. Il ne se forme pas de gaz pendant la réaction. L'odeur des hydrocarbures produits à ce moment rappelle celle de l'hexylène.

Résorcine, $C^6H^4(HO)^2$. — Ce phénol, provenant de la fabrique de Kahlbaum, fut purifié par la distillation. Le produit distillé, parfaitement blanc, fondait à 109°. La résorcine ne se dissout dans la quantité moléculaire d'acide acétique qu'en appliquant une légère chaleur. Le mélange fut introduit dans les tubes à chaud. Le dosage de l'acide

restant est entravé par une fluorescence verte, le liquide étant d'une couleur jaune d'or.

Éthérification de 1 molécule de résorcine et de 2 molécules d'acide acétique. — Facteur : 0,5084.

Série.	Facteur.
87.....	0,5218

Série.	1h.	168h.	192h.	216h.
87..	0	6,89	6,84	7,51
	0	»	»	»

La vitesse initiale est nulle; la limite, en moyenne, égale 7,08. C'est la limite vraie : comme pour les phénols en général on n'a remarqué aucun indice de décomposition.

En discutant dans cette Section du Chapitre les résultats obtenus, j'aurai exclusivement en vue de montrer l'influence de l'isomérie des glycols sur la formation de leurs éthers. C'est pour cette raison que je ne m'arrêterai quant à présent qu'aux expériences exécutées dans les conditions de la formation des éthers neutres, c'est-à-dire j'examinerai les systèmes formés par 1 molécule de glycol et 2 molécules d'acide acétique.

L'éthérification des glycols offre une complète analogie avec l'éthérification des alcools monoatomiques, et l'influence de l'isomérie du glycol influe sur la vitesse de l'éthérification, ainsi que sur sa limite. Les glycols primaires ont les vitesses initiales ainsi que les limites de l'éthérification les plus grandes; les glycóls secondaires suivent et les glycols tertiaires viennent en dernier lieu. Les glycols intermédiaires, primaires-secondaires, etc., par rapport aux indices indiqués, occupent une place intermédiaire. Le Tableau suivant des vitesses initiales et des limites précise ces relations.

Glycols primaires.

	Vitesses initiales.	Limites.
Glycol éthylénique.......	42,93	53,86
Glycol triméthylénique.....	49,29	60,07
Glycol primaire-secondaire.		
Glycol propylénique.......	36,43	50,83
Glycol secondaire.		
Glycol pseudobutylénique...	17,79	32,79
Glycol tertiaire, phénol diatomique.		
Pinacone.................	2,58	5,85
Résorcine................	»	7,08

Le Tableau montre qu'entre les alcools monoatomiques et les glycols il y a non seulement une complète analogie par rapport à l'influence de l'isomérie sur l'éthérification, mais que les différences entre les glycols isomères sont plus marquées qu'elles ne le sont pour les alcools monoatomiques, comme on devait du reste s'y attendre. Ainsi la différence dans la vitesse initiale et la limite entre le glycol triméthylénique (glycol primaire) et le glycol pseudobutylénique (glycol secondaire) s'élève à 30 pour 100, tandis que la différence des limites des systèmes acétiques des alcools monoatomiques primaires et secondaires ne s'élevait guère qu'à 10 pour 100. L'identité dans l'éthérification des glycols tertiaires avec les alcools monoatomiques tertiaires, ainsi que des premiers avec les phénols diatomiques, a déjà été remarquée plus haut.

Vu leur complète analogie, les phénomènes d'éthérification des glycols peuvent servir à la solution des questions indiquées dans l'étude de l'éthérification des alcools monoatomiques, par exemple à la détermination de l'isomérie des glycols. L'éthérification de la résorcine, complètement analogue à celle de la pinacone, confirme l'analogie des

phénols et des alcools tertiaires, déduite des expériences avec les alcools monoatomiques.

L'étude de l'éthérification des alcools monoatomiques et des glycols montre qu'aux mêmes modifications dans la structure chimique des alcools correspondent les mêmes changements dans la marche de l'éthérification. On arrive à cette conclusion que, pour les alcools d'atomicité plus grande que les glycols, nous trouverons la même règle, savoir que la nature des groupes alcooliques influera sur l'éthérification, et que les groupes alcooliques primaires montreront la plus grande vitesse, ainsi que la plus haute limite de l'éthérification. La marche à suivre dans l'étude des alcools polyatomiques est indiquée par les recherches actuelles.

II.

ÉTHÉRIFICATION COMPARÉE DES ALCOOLS POLYATOMIQUES.

L'étude de l'influence de l'isomérie ne donne pas un tableau complet de l'éthérification des alcools polyatomiques et ne dévoile pas suffisamment les propriétés de ces composés : c'est ce qui m'a porté à compléter ces données par l'étude de l'éthérification des alcools polyatomiques dans des conditions plus variées, quant à la masse d'acide réagissante.

L'éthérification des alcools polyatomiques est à peine connue; les recherches de MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles ont à peine effleuré ce sujet. Cependant les particularités qu'offre l'éthérification des alcools polyatomiques sont très dignes d'intérêt.

Passons à la description des expériences faites avec la glycérine, l'érythrite, la mannite et la dulcite.

Glycérine, $CH^2(HO), CH(HO), CH^2(HO)$. — La glycérine pure et parfaitement anhydre s'obtient aisément par la distillation de la glycérine aqueuse (de la fabrique de

Sarg, à Vienne), sous la pression atmosphérique. On prend pour chaque distillation de 25gr à 30gr de glycérine et on l'effectue dans une petite cornue. M. A. Oppenheim a déjà indiqué que la glycérine bout à la température constante de 285° (sans correction).

J'ai appliqué à l'étude de l'éthérification de la glycérine la même méthode dont je me suis servi pour les alcools précédents. Pour effectuer les diverses comparaisons, j'ai été amené successivement à étudier l'action de 1, de 2, de 3, de 4 et de 6 molécules d'acide acétique sur 1 molécule de glycérine. Les expériences ont été faites à 155°.

Éthérification de 1 molécule de glycérine et de 1 molécule d'acide acétique. — Facteur : 0,3947.

Série.	Facteur.
88.....	0,3950

Série.	1h.	144h.	168h.	216h.	288h.
88....	51,69 52,02	70,39	70,21	69,30	70,42

Éthérification de 1 molécule de glycérine et de 2 molécules d'acide acétique. — Facteur : 0,5660.

Série.	Facteur.
89.....	0,5657

Série.	1h.	144h.	168h.	216h.	288h.
89....	40,42 41,38	56,04	55,06	55,46	55,60

Éthérification de 1 molécule de glycérine et de 3 molécules d'acide acétique. — Facteur : 0,6617.

Série.	Facteur.
90.....	0,6610

Série.	1h.	144h.	168h.	216h.	288h.
90......	36,26	46,09	45,98	45,21	46,73

Éthérification de 1 *molécule de glycérine et de* 4 *molécules d'acide acétique.* — Facteur : 0,7228.

Série.	Facteur.
91.....	0,7229

Série.	7h.	24h.	144h.
91........	39,68	39,64	39,87

Éthérification de 1 *molécule de glycérine et de* 6 *molécules d'acide acétique.* — Facteur : 0,7964.

Série.	Facteur.
92.....	0,7973

Série.	7h.	24h.
92..........	31,35	30,90

Le Tableau suivant donne les moyennes pour les vitesses initiales et les limites de ces systèmes.

Nombre de molécules d'acide acétique sur 1 de glycérine.	Vitesse initiale absolue.	Limite.
1..........	51,85	70,08 (69,3)
2..........	40,90	55,54 (56,3)
3..........	36,26	46,00 (45,4)
4..........	»	39,73
6..........	»	31,12

Dans la colonne des limites, les chiffres entre parenthèses sont ceux obtenus par MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles, pour les systèmes correspondants.

Érythrite, $CH^2(HO)[CH(HO)]^2, CH^2(HO)$. — L'érythrite de la fabrique de Kahlbaum en beaux cristaux fut recristallisé de l'eau. La première cristallisation donne le produit parfaitement pur et très bien cristallisé. L'érythrite n'est pas dissoute par la quantité moléculaire d'acide acétique; c'est pourquoi il fallait modifier la méthode de

préparation des mélanges. Dans la deuxième Section du Chapitre suivant, cette méthode est décrite avec des détails suffisants. Le mélange se fait dans le tube même pour chaque expérience. Les chiffres entre parenthèses dans les Tableaux suivants expriment les facteurs expérimentaux de chaque mélange.

Éthérification de 1 *molécule d'érythrite et de* 1 *molécule d'acide acétique.* — Facteur : 0,3291.

Série 93.

Série.	1h.	120h.	168h.
93...	52,45 (0,3242) 54,75 (0,3295)	65,95 (0,3367)	65,52 (0,3208)

Éthérification de 1 *molécule d'érythrite et de* 2 *molécules d'acide acétique.* — Facteur : 0,4958.

Série 94.

Série.	48h.	72h.
94..........	55,54 (0,4863)	56,47 (0,4910)

Éthérification de 1 *molécule d'érythrite et de* 4 *molécules d'acide acétique.* — Facteur : 0,6451.

Série 95.

Série.	1h.	48h.	120h.
95...	24,53 (0,6544) 25,29 (0,6539)	40,07 (0,6676)	36,83 (0,6640)

144h.	168h.
37,79 (0,6607)	35,16 (0,6645)

Éthfiérication de 1 *molécule d'érythrite et de* 6 *molécules d'acide acétique.* — Facteur : 0,7458.

Série 96.

Série.	48h.	72h.
96..........	32,48 (0,7427)	30,00 (0,7470)

Les moyennes pour les vitesses initiales et les limites de l'éthérification sont données dans le Tableau suivant :

Nombre de molécules d'acide acétique sur 1 d'érythrite.	Vitesses initiales absolues.	Limites.
1........	53,6	65,73 (69,5)
2........	»	56,00
4........	24,91	40,07
6... ...	»	31,24

Dans la colonne des limites, le chiffre entre parenthèses dans la première ligne est la limite trouvée par M. Berthelot pour le même système. J'ai adopté pour la limite du système de l'érythrite et de quatre molécules d'acide acétique le nombre de 40,07, par conséquent ne présentant pas la moyenne des expériences. La raison en est la suivante. La dissolution de l'érythrite dans l'acide acétique ne reste claire que pendant les premières heures de l'expérience; peu à peu le liquide se colore en jaune. L'augmentation de la coloration est accompagnée de la diminution des chiffres obtenus pour la limite : voilà la raison pour laquelle je pense que la limite la plus haute est celle qui est plus proche de la limite vraie.

Mannite, $CH^2(HO)[CH(HO)]^4, CH^2(HO)$. — Les essais furent exécutés avec un échantillon de la substance cristallisée de l'alcool.

Éthérification de 1 molécule de mannite et de 1 molécule d'acide acétique. — Facteur : 0,2479.

Série 97.

Série.	144^h.	168^h.
97.......	62,53 (0,2456)	59,93 (0,2414) 59,91 (0,2508)

Éthérification de 1 molécule de mannite et de 4 molécules d'acide acétique. — Facteur : 0,5687.

Série 98.

Série.	48h.	120h.
98.	37,88 (0,5713)	39,07 (0,5632)

Éthérification de 1 molécule de mannite et de 6 molécules d'acide acétique. — Facteur : 0,6642.

Série 99.

Série.	1h.	48h.	120h.	144h.	168h.
99. .	19,58 (0,6630) 21,55 (0,6579)	26,42 (0,6931)	25,87 (0,6680)	25,25 (0,6690)	24,71 (0,6685) 23,65 (0,6687)

Comme limites je prends les chiffres les plus hauts de ces séries par les mêmes raisons que celles indiquées pour l'érythrite.

Nombre de molécules d'acide acétique sur 1 de mannite.	Vitesse initiale absolue.	Limites.
1.	»	62,53
4.	»	39,07
6.	20,56	26,42

Dulcite, $C^6H^{14}O^6$. — La petite quantité de dulcite que j'avais à ma disposition provenait de la fabrique de Trommsdorff; elle était insuffisante pour pouvoir être purifiée par des cristallisations. Elle montrait néanmoins le point de fusion correct à 187°.

Éthérification de 1 molécule de dulcite et de 6 molécules d'acide acétique. — Facteur : 0,6642.

Série 100.

Série.	1h.	48h.	144h.
100. . .	18,57 (0,6668) 20,17 (0,6664)	27,41 (0,6561)	26,76 (0,6601)

La vitesse initiale est égale à 19,37 et la limite à 27,08. Ces chiffres coïncident avec ceux de la mannite.

La discussion de ces données numériques, en y ajoutant celles qui ont été obtenus par l'étude de l'éthérification des glycols, sera exposée dans les paragraphes suivants :

1. Éthérification des alcools polyatomiques en présence d'un nombre de molécules d'acide acétique égal à l'atomicité de l'alcool.
2. Action de l'acide acétique et des alcools polyatomiques à molécules égales.
3. Éthérification des systèmes à plusieurs molécules d'acide acétique.

1. *Éthérification des alcools polyatomiques en présence d'un nombre de molécules d'acide acétique égal à l'atomicité de l'alcool.* — Ces conditions sont les plus favorables à la comparaison de divers alcools polyatomiques par rapport à leur aptitude de formation des éthers, car la réaction de formation de l'éther neutre est comparable pour tous les alcools, soit mono ou polyatomiques.

Les alcools diatomiques, les glycols, ont été examinés dans la première Section de ce Chapitre; j'ai indiqué les relations qui se sont produites entre leur éthérification et les différentes formes de l'isomérie qu'ils montrent. Pour les autres alcools, la question de l'influence de l'isomérie sur leur éthérification ne peut pas être traitée, faute de données. Nous nous bornerons à comparer la marche de l'éthérification des alcools d'atomicité différente.

Le Tableau suivant nous donne les vitesses et les limites des systèmes acétiques pour les différents alcools. Les trois alcools polyatomiques, la glycérine, l'érythrite et la mannite, sont comparés au glycol éthylénique et à l'alcool éthylique.

	Atomicité et nombre de molécules d'acide acétique pour 1 d'alcool.	Vitesses		Limites.
		absolue.	relative.	
Alcool éthylique. .	1	46,81	70,31	66,57
Glycol éthylénique.	2	42,6	79,58	53,94
Glycérine.	3	36,26	78,82	46,00 (45,4) (1)
Érythrite.	4	24,91	62,16	40,07
Mannite.	6	20,56	77,80	26,42

Le Tableau montre que les vitesses absolues de l'éthérification diminuent fortement, tandis que les vitesses relatives ne varient que fort peu pour les alcools d'atomicité diverse. De même que les vitesses absolues, les limites de l'éthérification deviennent plus petites à mesure que l'atomicité de l'alcool augmente. Pour les alcools monoatomiques primaires et secondaires, elles oscillent autour de $\frac{2}{3}$ du poids moléculaire; pour les glycols et la glycérine elle n'est que $\frac{1}{2}$ du poids moléculaire; pour l'érythrite la limite s'abaisse jusqu'à $\frac{2}{5}$, et pour la mannite jusqu'à $\frac{1}{4}$ du poids moléculaire.

On pourrait rattacher la diminution de la limite à l'isomérie des alcools polyatomiques connus, lesquels sont tous primaires-secondaires et dans lesquels le nombre des groupes alcooliques secondaires augmente avec l'atomicité de l'alcool. C'est une des causes de la diminution de la limite; mais si, dans les alcools polyatomiques, la valeur des groupes primaires et secondaires eût été la même que dans les alcools monoatomiques, la diminution de limite due à l'accroissement du nombre des groupes alcooliques secondaires n'aurait pas pu être aussi grande qu'elle l'est effectivement. Du reste, la comparaison entre les alcools

(1) Entre parenthèses est la limite trouvée par M. Berthelot pour le système indiqué dans le Tableau.

mono et diatomiques de même structure démontre le même fait. Ainsi le glycol éthylénique, contenant deux groupes alcooliques primaires, a une limite de 12,5 pour 100 plus faible que la limite de l'alcool éthylique primaire monoatomique.

L'étude de l'éthérification des glycols, peut, à mon avis, nous donner des renseignements sur la diminution des limites pour les alcools polyatomiques.

En reprenant la comparaison des limites des glycols et des alcools monoatomiques, on trouve que le fait indiqué dans le cas du glycol éthylénique se retrouve dans l'éthérification des autres glycols. Les glycols primaires ont les limites plus basses que les alcools monoatomiques primaires, le glycol secondaire étudié par nous (le glycol pseudobutylénique) montre une limite considérablement plus basse (de 30 pour 100) que les alcools monoatomiques secondaires. Ces faits indiquent que la valeur d'éthérification des groupes alcooliques primaires et secondaires est moindre pour les glycols que pour les alcools monoatomiques. On est autorisé, par conséquent, à supposer que cette diminution de la valeur des groupes alcooliques primaires et secondaires s'accentuera de plus en plus pour les alcools avec l'augmentation de leur atomicité. C'est ainsi que j'attribue l'abaissement de la limite de la glycérine, de l'érythrite et de la mannite, en comparaison avec les alcools d'atomicité moindre, non seulement à l'augmentation du nombre des groupes alcooliques secondaires, mais surtout à la diminution de plus en plus grande qu'éprouve la valeur des groupes alcooliques tant primaires que secondaires, à mesure que l'atomicité de l'alcool augmente.

Une manière plus générale d'annoncer le même fait serait de le ramener à la composition des alcools polyatomiques. L'influence de la composition des alcools monoatomiques sur la limite de leur éthérification peut être

énoncée soit par l'augmentation de la limite avec l'augmentation de poids moléculaire dans les séries d'alcools de structure analogue, soit par l'abaissement de la limite pour les alcools non saturés. Ainsi la diminution dans la quantité relative de l'hydrogène, par conséquent l'augmentation des quantités relatives de carbone et d'oxygène, diminuent fortement la limite, comme le montre, par exemple, la comparaison des limites des alcools allylique et propylique normal. Les alcools polyatomiques contenant de plus en plus d'oxygène, en comparaison avec les alcools monoatomiques, c'est à cet élément que peut être attribuée la diminution des propriétés basiques des alcools polyatomiques, et par conséquent la diminution de leur aptitude à la formation des éthers.

La diminution de l'aptitude à former les éthers fait présumer l'existence d'alcools polyatomiques incapables de s'éthérifier par l'action directe des acides et dont les éthers, formés par quelque réaction avec concours de corps dits antagonistes, seront très aisément décomposés par l'eau.

En présence des faits indiqués, on serait porté à croire à des dissemblances profondes entre les divers alcools polyatomiques; mais un examen plus attentif montre également de remarquables coïncidences dans l'éthérification de divers groupes d'alcools polyatomiques. Ces coïncidences se révèlent en comparant l'éthérification des alcools polyatomiques en présence d'une, deux, trois, etc., molécules d'acide acétique.

2. *Action d'une molécule d'acide acétique sur une molécule d'alcool polyatomique.* — En étudiant l'éthérification du glycol, de la glycérine et de l'érythrite dans les conditions indiquées, M. Berthelot a trouvé que ces alcools donnaient les mêmes limites (environ 70 pour 100). Le peu de variation de ces limites l'a engagé à proposer de

déterminer l'équivalent des alcools polyatomiques par cette méthode. Examinons cette proposition.

Mes expériences confirment le fait que les alcools polyatomiques ci-dessous nommés ont, en présence d'une molécule d'acide acétique, des limites presque identiques. Dans le Tableau suivant je donne les vitesses et les limites de l'éthérification de ces alcools; outre les alcools indiqués, j'ajoute les mêmes données pour l'alcool méthylique et la mannite.

	Vitesses initiales.	Limites.
Alcool méthylique......	55,49	69,59
Glycol................	51,88	69,86 (68,8) (¹)
Glycérine.............	51,85	70,08 (69,3)
Érythrite.............	53,60	65,73 (69,5)
Mannite...............	»	62,53

La proposition de M. Berthelot, de déterminer l'équivalent des alcools polyatomiques par leur éthérification avec 1 molécule d'acide acétique, ne peut être généralisée et se trouve contredite par l'expérience. Pour le démontrer consultons les limites des glycols. Suivant l'isomérie, ces composés montrent des vitesses et des limites fort différentes pour les systèmes à 1 molécule d'acide acétique. Les expériences furent exécutées avec les glycols triméthylénique et propylénique et donnèrent le résultat suivant :

	Vitesses initiales.	Limites.
Glycol triméthylénique.......	59,53	75,59
Glycol propylénique.........	40,67	58,51

Ces glycols présentent entre eux des différences très notables dans la marche de l'éthérification; ils diffèrent également sous ce rapport des alcools polyatomiques mentionnés plus haut. Il est probable que les alcools d'atomi-

(¹) Les chiffres entre parenthèses présentent les déterminations de M. Berthelot.

cité plus grande que les glycols montreront les mêmes différences dans les vitesses et les limites de l'éthérification, suivant leur isomérie. Ainsi les alcools polyatomiques, dont la limite est environ 70 pour 100, constituent seulement un groupe d'alcools dont l'éthérification, sous l'action de 1 molécule d'acide acétique, procède identiquement. Peut-être existe-t-il d'autres groupes qui diffèrent de celui-ci et donnent des vitesses et des limites très proches; c'est ce qu'on pourra déduire des considérations qui seront données plus loin.

Les limites des alcools polyatomiques obtenus par l'action d'une molécule d'acide acétique méritent d'être considérées sous un autre point de vue. Ces limites sont très proches des limites des systèmes acétiques des alcools monoatomiques primaires oscillant autour de 70 pour 100, ainsi que des alcools monoatomiques secondaires oscillant autour de 60 pour 100. Ainsi, en agissant sur une molécule d'acide acétique, 1 molécule d'alcool polyatomique exerce le même effet que 1 molécule d'un alcool monoatomique; c'est comme si, sur plusieurs équivalents de l'alcool polyatomique, un seul entrait en réaction. On devait supposer le contraire : 1 molécule d'alcool polyatomique devant jouer le rôle d'un nombre de molécules d'alcool monoatomique égal à l'atomicité de l'alcool polyatomique, on devait, par conséquent, s'attendre à trouver pour les systèmes à une molécule d'acide acétique des limites plus hautes que celles fournies par les alcools monoatomiques. Il faut donc conclure, comme nous l'avons déjà fait dans le paragraphe précédent, que l'aptitude pour la formation des éthers est la plus grande pour les alcools monoatomiques et diminue de plus en plus à mesure que l'atomicité de l'alcool s'élève.

Passons maintenant à l'étude des systèmes formés consécutivement par 2, 3, 4 et 6 molécules d'acide acétique : nous y rencontrerons encore une fois une marche iden-

tique de l'éthérification pour le glycol, la glycérine, l'érythrite et la mannite.

3. *Éthérification des systèmes à plusieurs molécules d'acide acétique.* — Le Tableau suivant contient les limites de divers systèmes acétiques.

	2^{mol} d'acide acétique.	3^{mol} d'acide acétique.	4^{mol} d'acide acétique.	6^{mol} d'acide acétique.
Glycol....	53,72	43,49	36,80	25,00
Glycérine..	55,54	46,60	39,73	31,12
Érythrite..	56,00	»	40,07	31,24
Mannite...	»	»	38,47	26,42

Ainsi, non seulement les premiers systèmes acétiques, comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, mais les systèmes plus compliqués des alcools polyatomiques indiqués dans le Tableau précédent, montrent la même marche dans la formation de leurs éthers. C'est dans la dernière colonne seulement que les différences se font sentir. Une telle analogie dans la marche de l'éthérification fait supposer quelque cause commune, et je présume qu'elle doit résider dans les équivalents de ces alcools, qui sont très proches l'un de l'autre, comme le montre la comparaison suivante :

	Équivalents.
Alcool méthylique........	$\frac{32}{1} = 32$
Glycol éthylénique.........	$\frac{62}{2} = 31$
Glycérine...............	$\frac{92}{3} = 30\frac{2}{3}$
Érythrite...............	$\frac{122}{4} = 30\frac{1}{2}$
Mannite..................	$\frac{182}{6} = 30\frac{1}{3}$

Il va sans dire que, pour qu'il y eût uniformité de l'éthérification, il était indispensable que les alcools eussent non seulement des équivalents à nombres très rapprochés, mais aussi qu'il y eût analogie de structure entre les alcools polyatomiques.

Le tableau de l'action de plusieurs molécules d'acide

acétique sur les alcools polyatomiques donne lieu à d'autres remarques encore.

Étudions l'action consécutive de l'acide acétique sur quelque alcool polyatomique, par exemple la glycérine. La première molécule de l'acide donne la limite à 70 pour 100; donc, de 60 parties pondérales de l'acide, 42 parties se transforment en éther. Si 2 molécules prennent part à la réaction, la limite étant 55,54 pour 100 de 120 parties pondérales, 66,6 parties donnent l'éther. De 3 molécules d'acide acétique, de 180 parties, 82,8 forment l'éther, suivant la limite de ce système. En faisant la soustraction, on trouve qu'il entre en réaction avec la glycérine :

	Parties.
De la première molécule d'acide acétique.....	42
» deuxième » » »	24,6
» troisième » » »	16,2
Total...	82,8

L'action de diverses molécules d'acide acétique sur la glycérine n'est pas uniforme, mais diminue considérablement à mesure que le nombre de molécules d'acide augmente.

L'inégalité dans l'action de diverses molécules d'acide acétique sur la glycérine ne peut pas être attribuée à l'inégalité des groupes alcooliques de la dernière, contenant des groupes primaires et secondaires, car le glycol éthylénique, dont les deux groupes alcooliques sont de même nature, montre le même caractère. La première molécule d'acide acétique cède 41,9 parties sur 60 (selon la limite de 69,86) pour former l'éther; 2 molécules d'acide cèdent 64,9 parties sur 120 (limite égale à 54 pour 100) pour la formation de l'éther. On en déduit que, dans l'action de l'acide sur le glycol éthylénique, il est neutralisé :

	Parties.
De la première molécule d'acide acétique.....	41,9
» deuxième » » »	23
Total...	64,9

La Table suivante est construite de la même manière que les deux exemples précédents, et montre l'action consécutive de chaque molécule d'acide acétique sur les alcools polyatomiques étudiés. Les deux colonnes pour chaque glycol indiquent, la première le total des parties pondérales d'acide acétique entrées en réaction, la deuxième le nombre de parties correspondant à chaque molécule.

	Glycol.		Glycérine.		Érythrite.		Mannite.	
1^{mol} d'acide......	41,9		42,9		39,4		37,5	
1re mol. d'acide...		41,9		42		39,4		37,5
2^{mol} d'acide......	64,9		66		67,2			
2e mol. d'acide...		23		24		27,8	»	
3^{mol} d'acide......	78,3		82,8		»			54,9
3e mol. d'acide..		13,4		16,2		28,8	»	
4^{mol} d'acide......	88,3		95,3		96		92,4	
4e mol. d'acide...		10		12,5				
6^{mol} d'acide......	90		11,2		112,5		95,4	
6e mol. d'acide...		$\frac{1,7}{2}$		$\frac{16,7}{2}$		$\frac{16,5}{2}$		$\frac{3}{2}$

Ce Tableau montre le degré dans lequel varie l'action de chaque molécule d'acide acétique en réagissant sur les alcools polyatomiques. En consultant les deuxièmes colonnes pour chaque alcool, on constate la manière uniforme dont se produit l'action de diverses molécules d'acide acétique sur les alcools d'atomicité différente. *L'éthérification des alcools polyatomiques par les acides libres ne dénote pas leur atomicité.* Ainsi, par exemple, pour le glycol, l'action de la troisième molécule d'acide acétique ne diffère pas plus de l'action de la deuxième que celle-ci de la première. C'est seulement après la quatrième molécule d'acide que son action sur le glycol devient insignifiante. L'éthérification de la glycérine confirme le même fait : la troisième molécule d'acide acétique (correspondant à l'atomicité de la glycérine) entre dans la réaction avec 16 de ses parties, et la quatrième molécule avec 12,5 parties; la différence entre ces chiffres est minime. Le Tableau montre que non seulement l'atomicité de

l'alcool polyatomique ne se déclare pas par quelque brusque changement dans l'action de l'acide; nous avons même des faits absolument contraires : la mannite en offre l'exemple. L'action de l'acide acétique sur cet alcool est presque terminée par 4 molécules d'acide acétique; la cinquième et la sixième molécule d'acide, quoique correspondant à l'atomicité de cet alcool, n'exercent presque plus d'action sur lui. Considérons maintenant si l'action des acides sur les alcools polyatomiques montre de l'analogie avec des réactions connues.

La comparaison de ces données avec l'action consécutive des bases sur les acides polybasiques montre de profondes différences. D'après MM. Berthelot et Louguinine, l'action de la première, de la deuxième, etc., molécule de soude sur les acides polybasiques est égale (par exemple pour l'acide citrique), ou bien, si l'action est inégale, comme par exemple pour l'acide phosphorique, sa basicité se déclare nettement par la diminution brusque de l'effet, quand la soude vient agir en excès.

En comparant, d'un autre côté, les données obtenues par l'éthérification des alcools polyatomiques avec l'action d'excès d'acide sur les alcools monoatomiques, on constate de l'analogie, mais la ressemblance est loin d'être complète. D'après les expériences de M. Berthelot, prenons pour exemple l'action de l'excès d'acide acétique sur l'alcool éthylique, en calculant cette expérience de la même manière que celle que nous avons adoptée pour le Tableau précédent. En agissant sur l'alcool éthylique, sont neutralisées :

	Parties.
De la première molécule d'acide acétique	39,9
» deuxième » » »	11,58

L'action de la troisième molécule est tout à fait nulle. Ainsi, l'action de la deuxième molécule d'acide acétique se distingue nettement de celle de la première par la

brusque diminution de l'effet, ce qui constitue une différence avec l'action de l'acide sur les alcools polyatomiques, pour lesquels la diminution de l'effet ne s'effectue que très lentement. L'éthérification des alcools polyatomiques, présente, par conséquent, des différences notables avec les réactions connues. La complexité de ces phénomènes est peut-être en connexion avec l'action plus compliquée des acides sur les alcools polyatomiques pouvant donner naissance à plusieurs éthers, et non seulement aux éthers neutres, comme c'est le cas pour les alcools monoatomiques.

Le présent Chapitre termine l'étude de l'éthérification des alcools. Il entrait dans le plan général de mes recherches de faire l'étude de l'influence de l'isomérie des acides sur la formation des éthers, afin de juger de la généralité et de l'uniformité de l'influence de l'isomérie des composés organiques sur leurs réactions chimiques.

SIXIÈME PARTIE.

INFLUENCE DE L'ISOMÉRIE DES ACIDES SUR LA FORMATION DES ÉTHERS COMPOSÉS.

L'étude des régularités observées dans la formation des éthers composés ne serait pas complète sans la connaissance de l'influence qu'apporte l'isomérie des acides dans cette réaction. Le plan de cette étude a été le même que pour les alcools, savoir : étudier la combinaison des divers acides avec le même alcool dans des conditions strictement analogues. Comme la polybasicité des acides complique l'éthérification, par la formation non seulement des éthers neutres, mais aussi des éthers acides, j'ai commencé par étudier l'éthérification des acides monobasiques.

Les acides étudiés, leur préparation, ainsi que les garanties de leur pureté, seront donnés à la description

des expériences exécutées. La pureté des acides se constate plus aisément que celle des alcools : après avoir purifié l'acide, on en faisait l'analyse volumétrique. Les acides dont le dosage ne pouvait pas s'exécuter par cette méthode étaient exclus de l'étude. L'analyse était exécutée par une solution titrée d'eau de baryte dans une solution alcoolique de l'acide. Comme indicateur j'employais l'acide rosolique. La fin du dosage se manifeste par la couleur franchement alcaline (rouge foncé) de la liqueur. En réservant les détails du dosage des divers acides à la description des expériences, je ne puis omettre quant à présent de mentionner l'influence exercée par l'isomérie des acides monobasiques sur la méthode de leur dosage qui vient d'être indiquée. Ce sont les acides primaires dont le dosage est le plus rigoureux; les teintes de passage ne durent pas longtemps et la fin de la réaction s'apprécie nettement. Les acides tertiaires, au contraire, sont les plus difficiles à doser, parce que les teintes de passage durent comparativement très longtemps, de sorte qu'il n'est pas facile de voir la fin de la réaction. Les acides secondaires occupent sous ce rapport une place intermédiaire entre les acides primaires et tertiaires. La cause de ces différences des acides gît dans la façon dont les sels neutres de ces acides se comportent vis-à-vis de l'eau : les sels des acides tertiaires, étant facilement décomposés par l'eau, entravent le dosage. Ainsi, par exemple, l'acide tertiaire, $C^{11}H^{22}O^2$, l'acide méthyldibutylacétique $\left\{\begin{matrix} CH^3[C(CH^3)^3]^2 \\ CO\,HO \end{matrix}\right\}$ (1), ne peuvent pas être dosés par la méthode indiquée, ainsi que quelques acides polybasiques.

C'est la formation des éthers isobutyliques des divers acides que j'ai étudiée. Le choix de l'alcool isobutylique

---

(1) Obtenu par M. Boutlerow en oxydant l'isotributylène par l'acide chromique.

pour ces essais est motivé par la facilité de l'avoir pur, parfaitement anhydre, ainsi que par son poids moléculaire. Ce dernier, étant assez élevé, détermine la nécessité de prendre une quantité assez grande d'alcool pour chaque essai. Enfin, la grande solubilité de l'alcool isobutylique dans l'eau donnait l'espoir d'obtenir des systèmes homogènes en éthérifiant les divers acides. Le procédé pour la préparation de l'alcool isobutylique, ainsi que les garanties de sa pureté, a été donné dans la deuxième Partie du présent travail.

Pour contrôler la généralité des régularités observées en étudiant la formation des éthers isobutyliques, j'ai eu recours à l'étude de la formation des éthers éthyliques. La marche identique de l'éthérification dans ces deux cas fait présumer que les régularités trouvées s'appliquent aux autres alcools et sont, par conséquent, très générales.

Les résultats obtenus dans l'éthérification des acides monobasiques sont décrits dans les deux Sections de ce Chapitre :

I. Éthérification des acides monobasiques saturés.

II. Éthérification des acides monobasiques non saturés.

La méthode opératoire est celle que j'ai décrite dans le premier Chapitre; elle a été appliquée à l'étude des acides monobasiques saturés, sans aucune modification; les propriétés physiques des acides monobasiques non saturés ont exigé quelques modifications que j'indiquerai plus loin. Tous les essais ont été exécutés à 155°. Les dénominations, ainsi que la méthode d'exposer les résultats, la valeur des erreurs d'observation ont été indiquées dans le premier Chapitre.

I.

ÉTHÉRIFICATION DES ACIDES MONOBASIQUES DE LA SÉRIE SATURÉE.

Acide formique, HCO^2H. — L'acide formique cristallisable de la fabrique de Kahlbaum fut purifié par congé-

lation et décantation de la partie restée liquide. Après avoir répété ces opérations, l'acide pur fondait à + 8°,5 et avait 100°,5 pour point d'ébullition. Le dosage suivant montre sa parfaite pureté :

Acide pris.	Acide obtenu.
0,3417gr	0,3428gr
0,3785gr	0,3794gr

Le dosage volumétrique de l'acide formique s'effectue très bien ; l'apparition de la teinte alcaline est momentanée, comme pour les acides inorganiques.

Les propriétés de l'acide formique n'ont pas permis de réunir beaucoup de données concernant son éthérification. A 155°, l'acide formique est lentement décomposé avec formation d'oxyde de carbone ; c'est pourquoi, à la température mentionnée, je n'ai déterminé que la vitesse initiale.

Éthérification de l'acide formique et de l'alcool isobutylique.

Facteur : 0,3833.

Séries.	Facteurs.
101	0,3835
102	0,3836

Séries.	1h.
101	61,13
102	62,26

La vitesse initiale du système isobutylformique à 155° est en moyenne égale à 61,69. Cette vitesse, comme nous le verrons bientôt, est exceptionnellement grande par rapport aux vitesses initiales de l'éthérification des autres acides. En donnant la vitesse initiale de l'acide formique à 155°, je commets peut-être quelque erreur, vu le commencement de décomposition de cet acide ; du reste, cette erreur doit être minime, car on ne pouvait pas apercevoir de signes de la décomposition, qui ne se manifeste qu'après quelques heures de chauffage.

Dans la supposition que la décomposition de l'acide formique n'aurait pas lieu à 100°, j'ai déterminé la limite de l'éthérification du système isobutylformique pour cette température. Ces expériences furent exécutées dans un appareil ressemblant au bain-marie à niveau constant de M. Bunsen, et dont la description est donnée dans le *Journal de la Société chimique russe*, t. XI, p. 346.

Éthérification du système isobutylformique à 100°.
Facteur : 0,3833

Série.	Facteur.
103.....	0,3833

Série.	20 jours.	57 jours.	87 jours.	102 jours.
103.....	63,38	64,63	65,53	63,40

La petitesse de la limite obtenue montre que la décomposition de l'acide formique à 100° doit être très petite, parce que l'acide décomposé aurait été pris pour de l'acide éthérifié. Néanmoins, l'acide formique libre paraît ne pouvoir supporter cette température sans se décomposer. Un tube contenant de l'acide formique a été placé dans l'appareil pour pouvoir constater si une action de l'acide sur le verre du tube aurait lieu. Le cinquante-deuxième jour ce tube éclata probablement par la pression intérieure des gaz provenant de la décomposition de l'acide formique.

Ces expériences montrent que la vitesse initiale du système isobutylformique est égale à 61,69 et la limite de ce système à 64,23. Ces nombres sont remarquables sous plusieurs rapports. Dans un des Chapitres suivants, où je traiterai de l'application des vitesses et des limites de l'éthérification à la mesure de l'affinité des alcools et des acides, j'ai en vue de les discuter encore une fois.

Acide acétique, $(CH^3)CO^2H$. — La préparation de cet acide, ainsi que son dosage, sont décrits dans le premier Chapitre. L'éthérification du système isobutylacétique a

été étudiée dans le deuxième Chapitre. Nous transcrirons les données obtenus.

Éthérification du système isobutylacétique à 155°.
Facteur : 0,4477.

Séries.	Facteurs.
11.....	0,4477
12.....	0,4473
13.....	0,4481
14.....	0,4483

Séries.	1h.	4h.	7h.	10h.	14h.
11......	»	61,21	»	65,90	»
12......	44,24	»	64,70	»	66,30
13......	44,60	»	»	»	»
14......	44,24	»	»	»	»

Séries.	24h.	48h.	96h.	120h.	144h.	168h.
11....	66,56	»	»	67,12	67,51	»
12....	»	66,50	»	»	»	»
13....	67,17	»	»	67,42	»	67,77
14....	»	»	67,15	67,01	»	67,47

Ces expériences donnent le nombre 44,36 pour la vitesse initiale absolue, et le nombre 67,38 pour la limite du système.

Ces données ne m'ont pas paru assez complètes pour les comparer avec l'éthérification des autres acides gras. C'est pourquoi j'ai exécuté la série suivante d'expériences avec le système isobutylacétique, dans laquelle j'ai chauffé à 155° pendant dix-sept et vingt et un jours. Pour m'assurer que cette série est en concordance avec les séries ci-dessus mentionnées, j'ai fait aussi la détermination de la vitesse initiale.

Série.	Facteur.
104.....	0,4479.

Série.	1h.	408h.	504h.
104	44,52 43,86	67,90 67,47	67,25

La limite se déduit, en moyenne, égale à 67,54, par conséquent identique avec la limite des séries antérieures. Ces expériences montrent la constance parfaite de la limite, même quand on chauffe durant un temps si long, à condition que le système soit homogène.

Pour pouvoir généraliser les régularités observées pendant la réaction de l'alcool isobutylique sur les divers acides, j'ai fait des expériences parallèles avec l'alcool éthylique. Pour faire ces comparaisons, j'extrais du deuxième Chapitre de mes recherches les données concernant l'éthérification du système éthylacétique à 155°.

Éthérification du système éthylacétique à 155°.
Facteur : 0,5660.

Séries.	Facteurs.
3.....	0,5658
4.....	0,5661
5.....	0,5662
6.....	0,5671
7.....	0,5657

Séries.	1h.	4h.	10h.	14h.	24h.
3......	47,34	63,59	65,75	»	66,01
4......	47,62	63,85	»	68,08	»
5......	45,91	»	»	»	65,86

	48h.	72h.	120h.	144h.	216h.
3......	»	66,02	66,38	66,52	»
4......	66,08	»	66,60	66,85	»
5......	»	66,02	»	»	66,59
6......	»	»	»	66,39	»
7......	»	»	»	66,68	»

La vitesse initiale absolue de ce système est égale, en moyenne, à 46,95, et la limite à 66,57.

Acide propionique, $(C^2H^5)CO^2H$. — Deux échantillons de cet acide ont servi aux expériences; tous les deux provenaient de la fabrique de Kahlbaum. L'un était de

l'acide propionique préparé avec le cyanure d'éthyle, l'autre était de l'acide propionique de fermentation. Pour être parfaitement sec, l'acide propionique demande plusieurs traitements par l'anhydride phosphorique. L'acide obtenu synthétiquement avait comme point d'ébullition 141°,5; l'acide propionique de fermentation bouillait à 142°.

L'acide propionique peut être bien dosé en solution alcoolique par l'eau de baryte, avec l'acide rosolique comme indicateur, à condition d'attendre la disparition des teintes de passage et de titrer jusqu'à ce que la liqueur prenne une teinte rouge-violet.

On a fait les deux dosages suivants :

Acide pris.	Acide obtenu.
0gr,3672	0gr,3659
0gr,5113	0gr,5097

Les séries 105 et 106 sont faites avec l'acide propionique obtenu synthétiquement, la série 107 avec l'acide de fermentation.

Éthérification du système isobutylpropionique à 155°.
Facteur : 0,5000.

Séries.	Facteurs.
105	0,4999
106	0,5001
107	0,5001

Séries.	1h.	2h.	4h.	7h.	14h.	24h.
105	42,64	53,72	64,09	65,74	66,96	67,39
106	41,11	»	»	»	»	67,51
107	40,79	»	»	»	»	»

Séries.	48h.	72h.	96h.	110h.	144h.	216h.
105	»	»	»	»	68,50	»
106	67,14	69,00	69,24	68,43	68,37	68,92
107	»	»	»	69,29	»	»

La vitesse initiale est égale, en moyenne, à 41,18. Pour la

limite, je prends la moyenne des expériences à partir de cent vingt heures. La limite est égale à 68,70.

L'acide butyrique normal $(CH^3, CH^2, CH^2)CO^2H$. — L'acide provenait de la fabrique de Kahlbaum; il a été desséché et purifié au moyen de distillations fractionnées. Le point d'ébullition était à 163°.

Le dosage de cet acide est facile. Il a été exécuté en solution aqueuse avec l'infusion de tournesol comme indicateur, ainsi qu'en solution alcoolique. Dans les deux cas il faut ajouter l'eau de baryte jusqu'à réaction franchement alcaline (bleu dans le premier cas, rouge violet dans le second).

Acide pris.	Acide obtenu.
0^{gr},5403	0^{gr},5402 (solut. aq., tournesol).
0^{gr},290	0^{gr},2904 (solut. alcool., ac. ros.).

Éthérification du système isobutylbutyrique à 155°.

Facteur : 0,5432.

Séries.	Facteurs.
108.....	0,5432
109.....	0,5430
110.....	0,5436

Séries.	1^h.	2^h.	4^h.	7^h.	14^h.
108......	33,95	45,48	56,56	62,44	67,17
109......	32,60	»	»	»	»
110......	33,20	»	»	»	»

Séries.	24^h.	48^h.	72^h.	96^h.	120^h.	144^h.
108......	67,79	»	»	»	»	69,27
109......	»	67,85	68,92	69,05	69,53	69,28
110	67,09	»	»	»	69,95	69,56

La vitesse initiale est égale à 33,25, la limite à 69,52 (moyenne des expériences à partir de cent vingt heures).

L'étude de l'éthérification du système éthylbutyrique a donné les nombres suivants :

Éthérification du système éthylbutyrique à 155°.
Facteur : 0,6567.

Série.	Facteur.
111.....	0,6567

Série.	1h.	7h.	24h.	120h.
111......	36,00	63,94	67,22	68,50
	35,09	»	»	»

	144h.	168h.	192h.
111......	68,60	68,80	69,20

La vitesse initiale de ce système est égale à 36,00, la limite (en moyenne) est égale à 68,77. M. Berthelot donne 70,0 pour la limite du système éthylbutyrique.

Acide isobutyrique, $[(CH^3)^2CH]CO^2H$. — Cet acide provenait de la fabrique de Kahlbaum ; après purification il avait le point d'ébullition constant de 153° à 154°. Le dosage donne les résultats suivants :

Acide pris.	Acide obtenu.
0gr,203....	0gr,2038
0gr,3465..................	0gr,3483

Le premier dosage a été exécuté en solution aqueuse en présence de tournesol, le deuxième en solution alcoolique en présence d'acide rosolique.

Éthérification du système isobutylisobutyrique à 155°.
Facteur : 0,5432.

Séries.	Facteurs.
112.....	0,5431
113.....	0,5440
114.....	0,5436

Séries.	1h.	2h.	4h.	7h.
112......	29,75	»	»	»
113......	27,58	38,25	53,71	59,38
114......	29,76	»	»	»

Séries.	10h.	24h.	48h.
112......	»	67,22	68,42
113......	64,05	66,60	»
114......	»	67,30	»

	72h.	96h.	120h.	144h.
112......	69,29	68,79	69,34	69,55
113......	»	»	»	68,09
114......	»	»	69,75	69,58

	168h.	172h.	216h.
112......	»	»	70,22
113......	»	»	»
113......	69,00	70,66	»

La vitesse initiale est, en moyenne, égale à 29,03, la limite égale à 69,51 (moyenne des expériences à partir de cent vingt heures).

Acide valérianique, $[(C^2H^5)(CH^3)CH]\,CO^2H$. — On connaît quatre acides valérianiques isomères. L'étude de l'éthérification n'a été faite que pour deux d'entre eux, savoir l'acide secondaire, l'acide éthylméthylacétique, et, pour l'acide tertiaire, l'acide triméthylacétique.

L'acide éthylméthylacétique fut préparé par Mlle J. Lermontoff, à l'aide du cyanure de butyle secondaire. L'acide était inactif à la lumière polarisée; le point d'ébullition était très constant à 175° à 175°,5.

Il est très difficile de doser volumétriquement l'acide valérianique secondaire, parce que les teintes de passage durent comparativement très longtemps et la teinte de la fin de la réaction ne diffère pas sensiblement des teintes de passage. L'acide libre me donna au dosage de bons résultats.

Acide pris.	Acide obtenu.
0gr,3961	0gr,3967
0gr 3972	0gr,3984

Les expériences d'éthérification faites avec l'acide valérianique secondaire diffèrent beaucoup plus entre elles que

pour les autres acides. Les divergences proviennent de plusieurs causes : les acides secondaires s'éthérifient lentement ; les expériences demandent par conséquent un temps fort long, ce qui peut influer sur le résultat final. La difficulté de bien doser l'acide resté libre doit rendre ces expériences moins rigoureuses qu'avec les acides primaires.

Éthérification de l'alcool isobutylique et de l'acide éthylméthylacétique. — Facteur : 0,5795.

Séries.	Facteurs.
115.....	0,5797
116.....	0,5801

Séries.	1h.	7h.	24h.	129h.	144h.
115......	20,38	51,46	65,00	73,23	73,67
116......	22,62	»	»	70,38	»

Séries.	192h.	216h.	240h.	312h.	408h.	504h.
115......	74,63	»	75,24	»	»	
116......	»	75,25	»	71,63	71,72	74,01

La vitesse initiale absolue est égale à 21,50. La limite est égale à 73,73. Pour calculer cette valeur on a pris toutes les expériences à partir de cent quarante-quatre heures.

Acide triméthylacétique, $[(CH^3)^3C]CO^2H$. — Cet acide me fut prêté par M. Boutlerow pour l'étude de l'éthérification. Le point d'ébullition de l'acide était à 163°, son point de fusion à 35°,5.

Le dosage de cet acide montre les mêmes difficultés que celles que j'ai mentionnées pour l'acide précédent ; elles proviennent très vraisemblablement de la décomposition des triméthylacétates par l'eau.

Acide pris.	Acide obtenu.
0gr,3384	0gr,3368.

Éthérification de l'acide triméthylacétique et de l'alcool isobutylique à 155°. — Facteur : 0,5795.

Séries.	Facteurs.
117.....	0,5761
118.....	0,5799

Séries.	1h.	24h.	120h.	144h.
117......	8,77	53,69	70,66	72,06
	9,21			
118......	7,25	»	70,18	»
	7,89			
	216h.	288h.	408h.	
117......	74,68	»	»	
118......	72,02	71,85	72,67	

La vitesse initiale est égale à 8,28. La limite (moyenne des expériences à partir de cent quarante-quatre heures) est égale à 72,65.

Acide capronique normal, $[(C^4H^9)CH^2]CO^2H$. — L'acide capronique de fermentation de la fabrique de Kahlbaum fut traité plusieurs fois par l'eau, desséché par l'anhydride phosphorique et distillé. L'acide parfaitement pur passait de 202° à 203°.

Le dosage volumétrique de l'acide capronique en solution alcoolique s'effectue très bien ; la teinte rouge violet finale se distingue nettement.

Acide pris.	Acide obtenu.
0gr,4182....	0gr,4196.
0gr,323....	0gr,3236.

Éthérification du système isobutylcapronique à 155°. Facteur : 0,6105.

Séries.	Facteurs.
119.....	0,6105
120.....	0,6102

Séries.	1h.	4h.	7h.	24h.	48h.
119......	32,06	»	»	67,55	68,07
120......	34,10	54,87	61,80	68,54	»

Séries.	72h.	96h.	120h.	144h.	216h.
119.....	69,12	68,62	69,68	70,03	70,30
120.....	»	»	»	69,25	»

La vitesse initiale de ce système est égale à 33,08 et sa limite (moyenne de quatre dernières expériences) est égale à 69,81.

L'éthérification du système éthylcapronique à 155° donna les résultats suivants :

Éthérification du système éthylcapronique à 155°.
Facteur : 0,7160.

Série.	Facteur.
121.....	0,7161

Série.	1h.	144h.	192h.	216h.	312h.
121.....	34,23	69,15	69,38	70,08	70,57
	34,92	»	»	»	»

La vitesse initiale est 34,62, la limite est égale à 69,80.

Acide diméthyléthylacétique, $[(CH^3)^2(C^2H^5)C]CO^2H$. — L'acide diméthyléthylacétique ou l'acide capronique tertiaire me fut donné par M. Roudneff, qui l'avait préparé d'après la méthode de M. Wichnegradsky, par l'action du cyanure double $2KCN, Hg(CN)^2$ sur l'iodure de l'alcool amylique tertiaire. L'acide montrait le point d'ébullition constant de 187°,5 à 188°.

Le dosage volumétrique de cet acide présente des difficultés extrêmes, dont j'ai eu occasion d'indiquer les causes en parlant du dosage des acides valérianiques secondaire et tertiaire. Pour mieux apprécier la teinte de la fin de la réaction, il est très utile d'avoir devant soi un échantillon d'acide où le dosage est effectué jusqu'à la teinte alcaline.

Acide pris.	Acide obtenu.
0gr,2523	0gr,2508

Les expériences sur l'éthérification de l'acide capronique tertiaire ne donnèrent pas des résultats aussi concordants

que ceux pour les acides primaires. Les causes de ces discordances sont les mêmes que pour les acides valérianiques secondaire et tertiaire, savoir : la lenteur de l'éthérification et la difficulté du dosage de l'acide restant. La détermination de la vitesse initiale ne fut exécutée qu'une fois : dans la deuxième expérience, pendant le dosage de l'acide restant, on a dépassé le point de neutralité.

Les conditions défavorables dans lesquelles furent faites les expériences avec l'acide diméthyléthylacétique me conduisirent à étudier l'éthérification de l'alcool éthylique et de l'acide capronique tertiaire, afin de contrôler les données obtenues à l'étude du système isobutylique. Comme les données obtenues à l'éthérification du système éthylique concordent parfaitement avec celle du système isobutylique, il est très vraisemblable qu'elles ne s'écartent pas beaucoup de la vérité.

Éthérification de l'acide diméthyléthylacétique et de l'alcool isobutylique. — Facteur : 0,6105.

Séries.	Facteurs.
122.....	0,6102
123.....	0,6107
124.....	0,6099

Séries.	1h.	4h.	7h.	24h.
122......	»	10,89	15,94	»
123......	3,45	»	»	36,67
124......	»	»	»	»
	48h.	96h.	120h.	144h.
122......	45,14	57,04	59,95	63,68
123......	»	»	»	»
124......	»	»	»	»
	216h.	240h.	288h.	336h.
122......	67,49	»	»	»
123......	»	70,57	73,11	74,32
124......	68,91	»	70,48	71,87

Séries.	384h.	432h.	504h.	672h.
122......	»	»	»	»
123......	75,85	75,39	»	»
124......	72,71	73,48	74,99	74,92

La vitesse initiale de ce système est égale à 3,45. Pour calculer la valeur de la limite on a pris les huit dernières expériences à partir de trois cent trente-six heures. La limite est, en moyenne, égale à 74,14.

L'éthérification de l'acide diméthyléthylacétique demande un temps beaucoup plus long que pour les autres acides étudiés : la dernière expérience, par exemple, a été continuée durant vingt-huit jours. C'est la raison pour laquelle j'ai cru nécessaire de chauffer l'acide capronique tertiaire seul durant un temps aussi long, afin de constater l'absence d'action de l'acide sur le verre. L'expérience a duré quatre cent huit heures et donné le résultat suivant :

Acide pris.	Acide obtenu.
0gr,3745.................	0gr,3738.

Cette expérience montre qu'il n'y a pas d'action appréciable de l'acide sur le verre. En finissant l'étude de l'éthérification de l'acide diméthyléthylacétique, je ne puis pas omettre de faire observer, que la moindre non-homogénéité du système, non remarquée du reste, pouvait grandement influer sur les résultats obtenus pendant ce long chauffage.

Éthérification de l'alcool éthylique et de l'acide diméthyléthylacétique. — Facteur : 0,7160.

Série.	Facteur.
125.....	0,7160

Série.	1h.	216h.	312h	408h.	504h.
125......	5,24	68,91	71,81	74,46	75,43
	5,63	»	»	»	»

La vitesse initiale du système éthylique est égale à 5,43,

la limite (moyenne de trois dernières expériences) est égale à 73,88.

Acide heptylique, $C^7H^{14}O^2$. — Cet acide, de structure inconnue, que M. D. Pavloff a obtenu en oxydant le diamylène, me fut transmis afin de pouvoir juger de sa structure d'après son éthérification. Le lecteur trouvera un peu plus loin comment on résout de pareilles questions. L'acide heptylique fondait entre 20° et 25° et montrait un point d'ébullition de 202° à 203°. Son dosage s'effectue assez bien.

Acide pris.	Acide obtenu.
$0^{gr},3488$	$0^{gr},3501$
$0^{gr},279$	$0^{gr},2832$

Il m'a paru, en dosant cet acide, que la teinte alcaline acquiert l'intensité complète, non pas instantanément, mais quelques moments après avoir ajouté de l'eau de baryte.

Éthérification du système isobutylheptylique à 155°.
Facteur : 0,6372.

Série.	Facteur.
126.....	0,6374

Série.	1^h.	264^h.	360^h.	456^h.
126.....	0,41	60,00	65,36	69,69
	0,43	»	»	»

La vitesse initiale est égale à 0,42. La limite reste indéterminée, car on ne peut pas dire avec certitude que l'éthérification est terminée. Ces données caractérisent cet acide comme un des acides heptyliques tertiaires. D'après l'avis de M. D. Pavloff, dans ce cas, l'acide serait l'acide diméthylisopropylacétique.

Acide octylique normal, $[(C^6H^{13})CH^2]CO^2H$. — J'ai préparé l'acide octylique normal (acide caprylique) par l'oxydation de l'alcool octylique normal, d'après les indications de M. Van Renesse (*Annalen der Chemie*

und Pharmacie, t. 171, p. 350). L'acide obtenu passait à la distillation de 234° à 236°.

Quoique le poids moléculaire de cet acide soit très élevé, néanmoins le dosage s'effectue très bien, comme pour les autres acides primaires.

Acide pris.	Acide obtenu.
0gr,3922	0gr,3935
0gr,4295	0gr,4314

Éthérification du système isobutylcaprylique à 155°.
Facteur : 0,6605.

Série.	Facteur.
127	0,6605

Série.	1h.	144h.	168h.	192h.	216h.
127	30,80 / 30,92	69,98	71,10	71,15	71,24

La vitesse initiale absolue est égale à 36,86. La limite (moyenne de quatre expériences) est égale à 70,87.

Acide décylique, $C^{10}H^{20}O^2$. — Cet acide, dont la constitution est inconnue, est formé en oxydant le diamylène et me fut remis par M. D. Pavloff. L'acide est liquide, il bout de 250° à 253°. Son dosage par la méthode alcalimétrique offre de grandes difficultés, et ne peut être effectué qu'en consultant la teinte d'une solution alcoolique de l'acide neutralisée par la baryte en présence de l'acide rosolique. Les résultats du dosage de l'acide libre sont les suivants :

Acide pris.	Acide obtenu.
0gr,3727	0gr,3739
0gr,3413	0gr,344

Éthérification du système isobutyldécylique. — Facteur : 0,6991.

Série.	Facteur.
128	0,7000

Série.	1h.	360h.	456h.
128	0,33 / 0,65	42,94	42,11

La vitesse initiale est égale à 0,49, la limite reste indéterminée. Ces données montrent que cet acide est un acide tertiaire.

Sur la vitesse de l'éthérification des acides monobasiques de la série saturée.

Les acides monobasiques saturés correspondent, par rapport à leur isomérie, aux alcools primaires, dont ils dérivent par oxydation. Comme les alcools primaires, tous ces acides montrent des limites d'éthérification très élevées. L'isomérie de ces acides, provenant de l'isomérie des radicaux hydrocarbonés, ces derniers dérivant des alcools primaires, secondaires et tertiaires, influe grandement sur la vitesse de l'éthérification de ces acides. Pour démontrer cet énoncé, je prends les expériences sur l'éthérification des acides monobasiques saturés, les vitesses initiales absolues et relatives, et je les donne dans les Tableaux suivants, où les acides monobasiques sont groupés d'après leur isomérie, comme acides primaires, secondaires ou tertiaires.

I. — *Vitesse de l'éthérification des systèmes isobutyliques à 155°.*

A. *Acides primaires.*

	Vitesse absolue.	Vitesse relative.
Acide formique, CH^2O^2	61,69	96,04
Acide acétique, $C^2H^4O^2$	44,36	65,38
Acide propionique, $C^3H^6O^2$	41,18	59,94
Acide butyrique normal, $C^4H^8O^2$	33,25	47,82
Acide capronique normal, $C^6H^{12}O^2$	33,08	47,38
Acide caprylique normal, $C^8H^{16}O^2$	30,86	43,26

B. *Acides secondaires.*

	Vitesse absolue.	Vitesse relative.
Acide isobutyrique, $C^4H^8O^2$	29,03	41,76
Acide méthyléthylacétique, $C^5H^{10}O^2$	21,50	29,16

C. *Acides tertiaires.*

	Vitesse absolue.	Vitesse relative.
Acide triméthylacétique, $C^5H^{10}O^2$........	8,28	11,39
Acide diméthyléthylacétique, $C^6H^{12}O^2$....	3,45	4,55
Acide heptylique, $C^7H^{14}O^2$.............	0,45	»
Acide décylique, $C^{10}H^{20}O^2$.............	0,49	»

II. — *Vitesse de l'éthérification des systèmes éthyliques à 155°.*

A. *Acides primaires.*

	Vitesse absolue.	Vitesse relative.
Acide acétique, $C^2H^4O^2$................	46,95	70,52
Acide butyrique normal, $C^4H^8O^2$........	36,00	52,34
Acide capronique normal, $C^6H^{12}O^2$......	34,62	48,16

B. *Acide tertiaire.*

Acide diméthyléthylacétique, $C^6H^{12}O^2$....	5,43	7,35

Procédons à la discussion des diverses irrégularités que nous montrent ces deux Tableaux.

La vitesse de l'éthérification dépend de deux causes : 1° de l'isomérie de l'acide; 2° pour les acides de structure analogue, du poids moléculaire de l'acide.

1° *Influence de l'isomérie.* — Pour démontrer l'influence de l'isomérie de l'acide sur la vitesse de son éthérification, nous discuterons les données obtenues pour les systèmes isobutyliques. Arrêtons-nous à la vitesse initiale de l'éthérification.

En consultant le Tableau des vitesses, on remarque que les acides primaires montrent la plus grande vitesse d'éthérification, tant absolue que relative. Les acides tertiaires se distinguent par la faible valeur de la vitesse initiale absolue et relative de l'éthérification. La vitesse de l'éthé-

rification des acides secondaires occupe une place intermédiaire entre celle des acides primaires et celle des acides tertiaires. Les différences dans la vitesse de l'éthérification sont tellement grandes, qu'elles peuvent constituer un indice pour reconnaître la nature primaire, secondaire ou tertiaire de l'acide. Prenons pour exemple les vitesses initiales absolues et relatives de l'acide capronique primaire normal et de l'acide capronique tertiaire.

	Vitesses initiales	
	absolue.	relative.
Acide capronique normal......	33,08	47,38
» tertiaire.....	3,45	4,65
Différences......	29,63	42,73

Ainsi, pour les acides indiqués, la différence dans la vitesse initiale absolue atteint 30 pour 100, et la différence dans la vitesse initiale relative dépasse 40 pour 100. Il est vrai que ces différences sont prises parmi les plus grandes; néanmoins, elles sont assez importantes dans tous les cas, d'un côté entre les acides primaires et secondaires, ainsi qu'entre ceux-ci et les acides tertiaires. Entre les divers acides isomères, selon leur poids moléculaire, elles varient de 5 à 15 pour 100, pour la vitesse absolue.

La représentation graphique (*Pl. II*) montre clairement les différences dans l'éthérification des acides monobasiques de la série saturée, différences dues à l'isomérie de ces acides. Comme dans les Planches précédentes, l'axe des ordonnées représente la proportion centésimale de l'acide éthérifié, et l'axe des abscisses les heures. Pour faire voir les différences dans les vitesses initiales absolues, on n'a pas joint les données de la première heure avec le zéro du système des coordonnées. La Planche nous montre que l'éthérification des acides isomères se distingue non seulement par la différence dans la vitesse initiale, mais que cette différence subsiste pendant toute la durée de l'éthérification. Pour mieux voir ces différences, le tracé

des courbes pour les acides primaires est indiqué par une ligne noire, pour les acides secondaires il est ponctué; pour les acides tertiaires, il est représenté par des traits allongés. On voit que les courbes des acides primaires deviennent très vite parallèles à l'axe des abscisses. Ces acides montrent une grande vitesse initiale, puis la vitesse diminue promptement et la limite est bientôt atteinte. Les courbes des acides secondaires se rapprochent de l'axe des abscisses, les courbes des acides tertiaires montrent le même caractère à un plus haut degré. La vitesse de l'éthérification des acides secondaires et tertiaires est autrement répartie pendant la durée de l'éthérification que pour les acides primaires. C'est pour l'acide capronique tertiaire que le fait est le plus saillant. Sa vitesse initiale est très petite (3,45), mais elle ne diminue que très lentement pendant les heures suivantes : la courbe montre une tendance à se transformer en une ligne droite.

Cette discussion nous montre que, pour atteindre la limite de l'éthérification, les acides tertiaires demandent beaucoup plus de temps que les acides primaires ou secondaires. L'acide capronique normal, par exemple, entre soixante-douze et cent vingt heures, donne des chiffres qui sont très proches de la limite, tandis que l'acide capronique tertiaire ne donne des chiffres analogues qu'à trois cent trente-six heures. La lenteur de l'éthérification des acides tertiaires n'a pas permis de fixer la limite de l'éthérification des acides tertiaires à 7^{at} et à 10^{at} de carbone.

Quant à la cause de ces différences dans la vitesse de l'éthérification des acides primaires, secondaires et tertiaires, je compte l'examiner ultérieurement.

2° *Influence du poids moléculaire.* — Le Tableau des vitesses de l'éthérification montre pour tous les acides, primaires, secondaires et tertiaires, le même fait, savoir, que les vitesses absolues et relatives de l'éthérification diminuent avec l'augmentation du poids moléculaire de l'acide. Après avoir énoncé cette règle d'une manière géné-

rale, l'étude des vitesses des acides primaires nous permettra de voir avec plus de détails l'influence du poids moléculaire sur la vitesse de l'éthérification des acides de structure analogue.

Les vitesses initiales de ces acides sont très élevées. L'acide formique se distingue de tous les autres par la grandeur de sa vitesse initiale absolue, égale à 62 pour 100, et de sa vitesse initiale relative égale à 96 pour 100. Ces vitesses de grandeur exceptionnelle sont dues à la place exceptionnelle qu'occupe l'acide formique entre tous les acides par rapport à sa composition. En passant à l'acide acétique, on voit que la vitesse initiale diminue dans une proportion considérable. Pour les acides propionique et butyrique, la vitesse diminue encore sensiblement, mais pour les homologues suivants les différences dans les vitesses deviennent très petites. A partir d'un certain point, c'est-à-dire d'un certain poids moléculaire, les différences dans les vitesses de l'éthérification deviennent nulles ou fort petites. Dans les autres séries acides, de même que dans les séries des alcools de structure analogue, la vitesse de l'éthérification varie de la même manière, avec la variation du poids moléculaire. Je compte revenir sur la discussion de cette question d'une manière plus générale.

Passons maintenant à l'appréciation du degré dans lequel on pourrait généraliser les règles déduites de l'étude de l'éthérification des systèmes isobutyliques et éthyliques et les appliquer à l'éthérification des autres alcools par les mêmes acides. Pour résoudre cette question, nous ferons quelques comparaisons entre les vitesses de l'éthérification des systèmes isobutyliques pour les différents acides avec les vitesses de l'éthérification des systèmes éthyliques pour les mêmes acides. Si les différences entre les vitesses sont égales pour les systèmes de ces deux alcools, il sera possible de conclure, avec une grande probabilité, qu'ils le seront aussi pour les autres alcools de structure analogue. Quoique les données expérimentales ne soient pas

abondantes, elles donnent néanmoins une réponse affirmative à la question posée. Voici les comparaisons de la vitesse de l'éthérification :

	Vitesse initiale absolue.	Vitesse initiale relative.
Système isobutylacétique....	44,36	65,38
Système isobutylbutyrique...	33,25	47,82
Différences...	11,11	17,54
Système éthylacétique......	46,95	70,52
Système éthylbutyrique.....	36,00	52,34
Différences...	10,95	18,18

On voit que les différences dans les systèmes des alcools éthylique et isobutylique sont les mêmes ; on en conclut qu'elles seront les mêmes aussi pour les autres alcools primaires. Pour les acides tertiaires, nous trouvons aussi les mêmes différences, comme l'indiquent les comparaisons suivantes :

	Vitesse initiale absolue.	Vitesse initiale relative.
Système isobutylacétique....	44,36	65,38
Système isobutylcapronique tertiaire...............	3,45	4,65
Différences...	40,91	60,73
Système éthylacétique......	46,95	70,52
Système éthylcapronique tertiaire	5,43	7,35
Différences...	41,52	63,17

Étant admise l'égalité des différences dans les vitesses de l'éthérification des divers systèmes indiqués, il est facile de voir qu'il suffit de connaître la vitesse de l'éthérification d'un alcool quelconque avec un seul acide pour pouvoir calculer, d'après les différences indiquées, la vitesse de l'éthérification pour cet alcool avec les autres acides.

Sur les limites de l'éthérification des acides monobasiques saturés.

Dans les Tableaux suivants, donnant les limites de l'éthérification des acides monobasiques de la série saturée, on a classé les acides suivant leur isomérie, pour mieux indiquer son influence, ainsi que celle du poids moléculaire sur la limite.

I. — *Limites des systèmes isobutyliques à 155°.*

a. Acides primaires.

	Limite.
Acide formique, CH^2O^2	64,23[1]
Acide acétique, $C^2H^4O^2$	67,38
Acide propionique, $C^3H^6O^2$	68,70
Acide butyrique normal, $C^4H^8O^2$	69,52
Acide capronique normal, $C^6H^{12}O^2$	69,81
Acide caprylique normal, $C^8H^{16}O^2$	70,87

b. Acides secondaires.

Acide isobutyrique, $C^4H^8O^2$	69,51
Acide méthyléthylacétique $C^5H^{10}O^2$	73,73

c. Acides tertiaires.

Acide triméthylacétique, $C^5H^{10}O^2$	72,65
Acide diméthyléthylacétique, $C^6H^{12}O^2$	74,15

II. — *Limites des systèmes éthyliques à 155°.*

a. Acides primaires.

Acide acétique, $C^2H^4O^2$	66,57
Acide butyrique normal, $C^4H^8O^2$	68,77
Acide capronique normal, $C^6H^{12}O^2$	69,80

b. Acide tertiaire.

Acide diméthyléthylacétique, $C^6H^{12}O^2$	73,88

---

[1] La limite de ce système était déterminée à 100°.

Influence de l'isomérie des acides sur leurs limites d'éthérification. — L'influence de l'isomérie des acides sur la limite de l'éthérification n'est pas facile à discerner, parce qu'il paraît que cette influence ne se déclare qu'à partir d'un certain poids moléculaire de l'acide. Ainsi les acides butyrique et isobutyrique ont des limites identiques (69,52 et 69,51), tandis que les acides d'un poids moléculaire plus grand montrent des différences dans la limite, suivant leur isomérie, et il paraîtrait que les acides secondaires et tertiaires ont des limites plus élevées que les acides primaires. Considérant les limites de l'acide butyrique normal (69,52) et de l'acide capronique normal (69,81), on devrait avoir pour l'acide valérianique normal une limite de près de 70 pour 100. En comparant à cette limite celles de l'acide valérianique secondaire (73,73 pour 100) et de l'acide valérianique tertiaire (72,65 pour 100), on trouve que les dernières montrent une limite supérieure de 3 pour 100 à l'acide primaire. La limite des acides capronique normal (70,87 pour 100) et de l'acide capronique tertiaire (74,15 pour 100) varie dans le même sens, le dernier a une limite supérieure de 3,28 pour 100 à celle du premier. En comparant les systèmes éthyliques des acides indiqués, la différence s'accroît jusqu'à 4,08 pour 100. Ces données établissent le fait que les acides secondaires et tertiaires montrent des limites un peu supérieures à celles des acides primaires. Je crois devoir remarquer que les différences trouvées en prenant en considération les difficultés de leur détermination ne sont peut-être pas rigoureusement exactes. Ces difficultés consistent : 1° dans la petite vitesse de l'éthérification des acides secondaires et tertiaires; c'est pourquoi l'expérience se prolonge de cinq cents à six cents heures à 155°, et le moindre défaut dans l'homogénéité du système peut élever la limite; les systèmes homogènes, comme le montre l'expérience n° 104 peuvent être chauffés un temps

aussi long, sans changer la valeur de la limite; 2° le dosage volumétrique, dans la plupart des cas très difficile pour les acides secondaires ou tertiaires, peut constituer une autre source d'erreur pour ces déterminations.

Influence du poids moléculaire. — Nous venons de parler de l'influence du poids moléculaire joint à l'isomérie de l'acide. Maintenant nous considérerons l'influence du poids moléculaire dans les séries des acides de structure analogue. Les Tableaux montrent que pour les acides de structure analogue la limite de l'éthérification monte avec l'augmentation du poids moléculaire de l'acide. Pour plus de détails, nous nous arrêterons à la série des acides primaires normaux.

Le premier terme de cette série, l'acide formique, montre pour l'éthérification de son système isobutylique une limite très faible, 64,23 pour 100. La différence entre cette limite et celle du système isobutylacétique (67,38 pour 100) est de 3,15 pour 100. Passant à l'acide propionique (68,70), la différence entre les limites s'abaisse jusqu'à 1,32 pour 100, puis jusqu'à 0,8 pour 100 entre les limites des systèmes isobutyliques des acides propionique et butyrique. En montant dans la série des acides, cette différence paraît s'arrêter et osciller autour de 0,5 pour 100, pour chaque terme de la série. Les limites des systèmes éthyliques des mêmes acides nous montrent les mêmes régularités, c'est-à-dire la diminution des différences entre les limites avec l'augmentation du poids moléculaire de l'acide. Ainsi l'influence du poids moléculaire se fait plus sentir sur les acides à poids moléculaire faible que sur les termes élevés de la série. Les premiers donnent des systèmes isobutyliques parfaitement homogènes, dans lesquels l'augmentation de la limite n'est pas provoquée par une cause de nature physique, comme l'est, par exemple, la non-homogénéité du liquide, mais bien par une cause chimique en connexion avec le poids moléculaire des acides.

II.

ÉTHÉRIFICATION DES ACIDES MONOBASIQUES DES SÉRIES NON SATURÉES.

En étudiant l'éthérification des acides monobasiques non saturés, j'avais en vue : 1° de rechercher si les régularités de l'éthérification trouvées pour les acides monobasiques saturés existent également pour les acides non saturés ; 2° d'étudier l'influence de la composition de l'acide sur la formation de ses éthers.

Les propriétés physiques des acides monobasiques, dont la plupart sont solides, insolubles dans les quantités moléculaires des alcools isobutylique et éthylique, ont exigé que la préparation des mélanges moléculaires des acides et des alcools se fît autrement que pour les acides de la série saturée. On pesait l'acide étudié dans un petit tube scellé par un bout, on étirait le verre, puis on ajoutait par gouttes la quantité nécessaire de l'alcool (le poids de la goutte étant connu). On scellait l'autre bout du tube, et on faisait la pesée définitive de l'alcool. Les petits tubes étaient à demi remplis par le mélange. On les alourdissait avec du laiton, et on les suspendait avec un fil de cuivre dans le bain.

Ce procédé de préparer les mélanges présente quelques inconvénients : il y a plus de chances que les composés mélangés attireront de l'humidité, et le mélange ne peut être fait dans les quantités rigoureusement nécessaires. Dans la description des expériences suivantes, je donnerai (entre parenthèses), le facteur de chaque mélange, afin de voir l'erreur commise. Cette erreur est moindre pour les acides à poids moléculaire faible que pour ceux à poids moléculaire élevé, car la même quantité absolue influe différemment suivant le poids moléculaire.

La moindre précision dans la préparation des mélanges

a influé sur les chiffres obtenus; ils s'écartent plus des moyennes que ceux des expériences précédemment décrites. On pourra juger de la grandeur de ces écarts, qui seront donnés à la description des expériences; dans tous les cas, ils ne peuvent ébranler les déductions qu'on tirera de ces expériences.

Quant à l'autre inconvénient, cité plus haut, la possibilité que le mélange attire l'humidité de l'air, j'ai eu l'occasion, en étudiant l'éthérification de l'acide crotonique, d'en apprécier l'effet, ayant préparé le mélange de deux manières différentes, de celle qui a été décrite plus plus haut, ainsi que de la manière employée pour les acides liquides. Comme ces deux séries d'expériences ne montrent que de petites différences, je conclus que l'erreur indiquée, quoique possible, ne peut pas influer sensiblement sur les résultats des expériences.

La méthode expérimentale étant plus compliquée, je n'ai pu faire l'étude de l'éthérification des acides monobasiques non saturés avec les mêmes détails que celle des acides saturés. Dans la plupart des cas, je n'ai déterminé que la vitesse initiale et la limite des systèmes étudiés.

Le dosage volumétrique des acides par l'eau de baryte se faisait exclusivement en solution alcoolique en présence de l'acide rosolique comme indicateur.

Les expériences ont été exécutées avec les représentants de quatre séries d'acides de moins en moins saturés. Ayant en vue que l'éthérification des acides monobasiques non saturés présente beaucoup de ressemblance, je donnerai en premier lieu toutes les expériences exécutées, et puis les déductions qu'on peut en tirer pour toutes les séries des acides monobasiques non saturés.

Acides de la série $C^nH^{2n-2}O^2$. — La préparation difficile, ainsi que les propriétés de ces acides, dans plusieurs cas non favorables pour les expériences, ne m'ont permis

de faire des expériences qu'avec les acides crotonique, éthylcrotonique et hydrosorbique.

Acide crotonique, $CH^3, CH, CH(CO^2H)$. — Quoique les acides crotoniques présentent les trois cas possibles de l'isomérie, savoir :

Acide primaire.........	$CH^2(CO^2H), CH, CH^2$
Acide secondaire.......	$CH^3, CH, CH(CO^2H)$
Acide tertiaire.........	$CH^3C, (CO^2H), CH^2$

les expériences ne furent exécutées qu'avec le deuxième des acides nommés. Je n'ai pas étudié l'éthérification de l'acide isocrotonique, car on sait qu'à la température de 160° cet acide primaire se transforme en acide secondaire. J'ai préparé l'acide tertiaire, l'acide métacrylique, mais son éthérification fut trouvée impossible : à 155°, l'acide métacrylique se transforme très vite (par exemple en une demi-heure) dans son polymère solide, insoluble dans l'alcool isobutylique. Ainsi, par nécessité, je devais me borner à faire des expériences seulement avec l'acide crotonique secondaire.

Cet acide provenait de la fabrique de Kahlbaum. Il était très pur : une seule distillation a été suffisante pour avoir l'acide complètement pur avec le point d'ébullition à 182°,5 et le point de fusion à 72°. Le dosage volumétrique de cet acide s'effectue très bien en solution alcoolique et en présence de l'acide rosolique, mais, comme pour les acides saturés, il faut attendre la disparition des teintes de passage et titrer jusqu'à l'apparition de la teinte violette rouge. La pureté de l'acide se manifeste par les deux dosages suivants :

Acide pris.	Acide obtenu.
$0^{gr},3348$....................	$0^{gr},3353$
$0^{gr},312$....................	$0^{gr},313$

Éthérification du système isobutylcrotonique à 155°.
Facteur : 0,5375.

Série 128.

1h.	168h.	192h.	240h.
11,65 (0,5368)	71,87 (0,5368)	71,62 (0,5371)	72,21 (0,5368)
11,53 (0,5368)	»	»	»
11,14 (0,5361)	»	»	»
11,32 (0,5320)	»	»	»
13,48 (0,5383)	»	»	»
13,58 (0,5378)	»	»	»

312h.	336h.	552h.
73,25 (0,5368)	71,91 (0,5341)	73,25 (0,5356)
71,65 (0,5335)	»	»
71,22 (0,5381)	»	»

La vitesse initiale absolue est égale, en moyenne, à 12,21; la limite est égale, en moyenne, pour les huit expériences, à 72,12.

Je crois devoir faire quelques observations concernant l'éthérification de l'acide crotonique. Toutes les expériences avec le facteur 0,5368 ont été exécutées de la manière décrite dans le premier Chapitre de ce travail. Pour faire le mélange moléculaire de l'alcool isobutylique et de l'acide crotonique, on a légèrement chauffé les deux substances réunies, et le mélange fut introduit tiède dans les tubes. A froid, l'acide crotonique ne se dissout pas dans la quantité moléculaire de l'alcool isobutylique; la solution tiède dépose, en refroidissant, l'acide crotonique en cristaux. Pour les autres expériences à facteurs différents, le mélange moléculaire d'alcool et d'acide fut préparé chaque fois dans le tube même, comme je l'ai décrit plus haut. La concordance des chiffres obtenus avec les mélanges préparés de différentes manières montre que le nouveau procédé employé pour opérer le mélange n'introduit aucune nou-

velle cause d'erreur. Toutefois les expériences exigent quelques précautions. Ainsi les déterminations de la vitesse initiale m'ont donné, en premier lieu, des chiffres qui différaient entre eux plus que de coutume. La cause en était au mélange incomplet de l'acide et de l'alcool pendant la durée de l'expérience. La concordance des données pour la vitesse initiale fut obtenue en fondant l'acide dans le tube préparé et scellé, et en le mélangeant avec l'alcool, en secouant le tube avant de mettre dans le bain.

Après avoir étudié l'éthérification du système isobutylcrotonique, j'ai cru devoir faire l'étude de l'éthérification de l'alcool isobutylique et de l'alcool éthylique, en m'appuyant sur les considérations mentionnées dans la première Section de ce Chapitre.

Éthérification de l'acide crotonique et de l'alcool éthylique à 155°. — Facteur : 0,6515.

Série 129.

1h.	312h.	552h.
11,64 (0,6467)	70,01 (0,6506)	70,45 (0,6419)

La vitesse initale est égale à 11,64; la limite est égale, en moyenne, à 70,23. Les expériences avec ce système sont en parfaite concordance avec celles exécutées avec le système isobutylcrotonique. Le chauffage pendant cinq cent cinquante-deux heures (vingt-trois jours), sans changement de limite, dans les deux cas, montre l'homogénéité de ces deux systèmes.

Acide éthylcrotonique,

$$C^6H^{10}O^2 = CH^3, CH, C(CO^2H)(C^2H^5).$$

— Cet acide fut préparé par le procédé de MM. Frankland et Duppa, par l'action du trichlorure de phosphore sur l'éther diéthoxalique. Le point de fusion de l'acide éthyl-

crotonique fut trouvé à 39°,5, au lieu de 41°. La petite quantité d'acide dont je disposais n'a pas permis une purification ultérieure ; le dosage montre que l'acide était sensiblement pur. Le dosage de cet acide tertiaire ne se fait pas aisément, à cause des nombreuses teintes de passage, comme c'était également le cas pour les acides tertiaires de la série saturée.

Acide pris.	Acide obtenu.
$0^{gr},164$	$0^{gr},1676$
$0^{gr},1953$	$0^{gr},1972$

Éthérification de l'acide éthylcrotonique et de l'alcool isobutylique à 155°. — Facteur : 0,6063.

Série 130.

1^h.	268^h.	360^h.	432^h.
4,32 (0,6051)	66,68 (0,6111)	68,89 (0,6052)	69,29 (0,6021)
1,61 (0,6130)			

La vitesse initiale est égale à 2,97. Pour la limite, je prends le chiffre 69,29, quoique, vu la lenteur de l'éthérification de cet acide, on ne puisse pas avoir la certitude que la limite est atteinte. Les acides tertiaires de la série saturée étaient dans le même cas.

Acide hydrosorbique

$$C^6H^{10}O^2 = (C^3H^7)C, CH^2(CO^2H).$$

— L'acide hydrosorbique fut préparé par l'action de l'amalgame de sodium sur l'acide sorbique par la méthode de M. Fittig (*Lieb. Annalen*, t. CLXI, p. 319). Le point d'ébullition de l'acide était à 205°, la colonne de mercure du thermomètre étant dans la vapeur de l'acide. L'acide hydrosorbique se laisse très bien doser, quoique la teinte du moment de la fin de la réaction soit plutôt rouge que violette.

Acide pris.	Acide obtenu.
$0^{gr},2845$	$0^{gr},2865$
$0^{gr},2952$	$0^{gr},2973$

L'acide hydrosorbique étant liquide, les mélanges moléculaires avec les alcools isobutylique et éthylique ont été préparés dans le flacon, comme pour les acides de la série saturée.

Éthérification du système isobutylhydrosorbique à 155°. — Facteur : 0,6064.

Séries.	Facteurs.
131....	0,6078
132....	0,6067

Séries.	1h.	168h.	216h.	240h.	264h.	312h.
131.....	44,67	»	»	71,93	»	»
	45,49	»	»	»	»	»
132.....	41,19	69,99	70,38	»	70,97	70,86
	40,67	»	»	»	»	»

La vitesse initiale est égale, en moyenne, à 43,0; la limite tirée de la moyenne de toutes les expériences est égale à 70,83. La structure de l'acide hydrosorbique n'est pas définitivement établie. D'après la grande vitesse initiale de l'éthérification, cet acide doit être un acide primaire. Une des formules proposées par M. Fittig pour cet acide satisfait à cette condition : c'est la formule

$$CH^3, CH : CH, CH^2, CH^2(CO^2H).$$

J'ai donné plus haut une autre formule pour l'acide hydrosorbique. La question de la structure de l'acide hydrosorbique me paraît très importante; je la discuterai dans un des Chapitres suivants. J'ai cru devoir faire aussi l'étude de l'éthérification de l'alcool éthylique et de l'acide hydrosorbique.

Éthérification du système éthylhydrosorbique à 155°. Facteur : 0,7125.

Série 133.

Série.	1h.	168h.	216h.	312h.
133.....	42,44 / 43,55	67,97	68,72	69,36 / 69,68

La vitesse initiale est égale à 42,99; la limite, en moyenne des trois dernières expériences, est égale à 69,28. L'éthérification de ce système, vu la grande vitesse initiale, démontre la nature primaire de l'acide hydrosorbique.

Acides de la série $C^nH^{2n-4}O^2$. — Grâce à l'obligeance de M. le professeur G. Lagermarck, j'ai eu à ma disposition de l'acide tétrolique, le premier terme des acides de cette série; cependant les propriétés de l'acide tétrolique, son dédoublement en allylène et acide carbonique à la température des expériences, ainsi que la formation d'un corps blanc, probablement le polymère de l'acide, ne permirent pas de faire l'étude de l'éthérification de l'acide tétrolique.

Acide sorbique, $C^5H^6O^2 = (C^3H^7)C,C(CO^2H)$. — L'acide provenait de la fabrique de Trommsdorff et fut purifié par des cristallisations de l'eau. Le point de fusion de l'acide était à 135°,5. On dose l'acide sorbique assez exactement; la teinte du moment de la fin de la réaction est rouge.

Acide pris.	Acide obtenu.
0^{gr},3142	0^{gr},318
0^{gr},2457	0^{gr},476

L'acide sorbique ne se dissolvant pas dans la quantité moléculaire d'alcool isobutylique, le mélange moléculaire a été préparé dans les tubes.

Éthérification du système isobutylsorbique à 155°.
Facteur : 0,6021.

Série 133.

Heures.		
1	7,73 (0,5978)	7,01 (0,5827)
1	9,11 (0,6108)	8,00 (0,6124)
168	74,28 (0,5974)	
216	74,16 (0,6020)	

La vitesse initiale est égale, en moyenne, à 7,96 et la

limite à 74,72. La structure de l'acide sorbique est inconnue. L'étude de son éthérification permet de s'en faire une idée. D'après la vitesse initiale de l'éthérification, l'acide sorbique doit être un acide tertiaire, avec la formule donnée plus haut. Cette formule présente des particularités remarquables : elle présume la présence du carbone diatomique dans l'acide sorbique. Cette dernière question, vu son importance, doit être examinée ailleurs.

Acide des séries aromatiques. — Je n'ai fait que l'étude de l'éthérification de six acides aromatiques, quoique plusieurs d'entre eux soient faciles à obtenir. Les six acides étudiés sont les suivants :

Acide benzoïque	$C^7H^6O^2$
» paratoluylique	$C^8H^8O^2$
» phénylacétique	$C^8H^8O^2$
» phénylpropionique	$C^9H^{10}O^2$
» cuminique..	$C^{10}H^{12}O^2$
» cinnamique	$C^9H^8O^2$

Je n'ai pas cru nécessaire d'étendre l'étude de l'éthérification aux autres acides aromatiques, parce que leur éthérification ne diffère en rien de celle des plus saturés.

Acide benzoïque, C^6H^5,CO^2H. — Il n'est pas facile de préparer l'acide benzoïque donnant des bons chiffres au dosage volumétrique. L'acide du commerce sublimé, après plusieurs cristallisations de l'eau, montrait au dosage un excès d'acide. On a préparé le sel calcique, qui fut plusieurs fois cristallisé de l'eau, et l'acide benzoïque, régénéré de ce sel, fut de nouveau cristallisé de l'eau. Quoique l'acide eût le point de fusion de 121°, le dosage donne toujours un excès d'acide.

Acide pris.	Acide obtenu.
$0^{gr},3893$	$0^{gr},3918$
$0^{gr},5682$	$0^{gr},5733$

Le dosage volumétrique de l'acide benzoïque ne se fait

pas très bien, mais le moment final du dosage peut être apprécié assez exactement.

Éthérification du système isobutylbenzoïque à 155°.

Facteur : 0,6224.

Heures.		
1.......	8,50 (0,6138)	8,75 (0,6197)
168.....	72,88 (0,6137)	
240.....	72,45 (0,6261)	72,68 (0,6144)
264.....	72,85 (0,6273)	73,05 (0,6208)
360.....	71,53 (0,6311)	

La vitesse initiale est, en moyenne, égale à 8,62 et la limite à 72,57.

Acide paratoluylique, $C^6H^4(CH^3), CO^2H$. — Cet acide fut préparé par l'oxydation du cymène (provenant du camphre) par l'acide nitrique dilué, d'après le procédé de MM. Kekulé et Dittmar (*Lieb. Ann.*, t. CLXII, p. 337). Le point de fusion fut trouvé à 178°. Les expériences furent exécutées avec l'acide qui avait été distillé dans un courant de vapeur d'eau. Le dosage de l'acide paratoluylique s'exécute parfaitement bien.

Acide pris.	Acide obtenu.
0gr, 2325..................	0gr, 2337

Éthérification du système isobutylparatoluylique à 155°.

Facteur : 0,6476.

Série 135.

Heures.		
1.......	6,91 (0,6418)	6,91 (0,6451)
1.......	5,63 (0,6541)	7,12 (0,6351)
312.....	76,47 (0,6430)	
336.....	76,07 (0,6456)	
360.....	77,03 (0,6462)	

La vitesse initiale est égale à 6,64 et la limite à 76,52.

J'avais d'abord eu l'intention d'étudier l'éthérification des trois acides toluyliques, afin de voir l'influence de

l'isomérie, dite aromatique, sur l'éthérification; mais ce travail n'a pas été exécuté jusqu'à présent. Je pense traiter cette importante question dans un Mémoire séparé.

Acide phénylacétique, $C^6H^5, CH^2(CO^2H)$. — L'acide provenait de la fabrique de Kahlbaum et fut purifié par des cristallisations de l'eau, ainsi que par la distillation. Le point de fusion fut trouvé à 76°,5. Le dosage s'exécute assez bien la teinte du moment final du dosage est rouge.

Acide pris.	Acide obtenu.
0gr,3085	0gr,310
0gr,310	0gr,3121

Éthérification du système isobutylphénylacétique.

Facteur : 0,6476.

Heures.	Série 136.	
1	49,79 (0,6516)	47,85 (0,6425)
168	73,65 (0,6448)	
216	74,42 (0,6473)	
240	73,24 (0,6440)	
264	74,78 (0,6468)	74,48 (0,6448)
360	72,65 (0,6530)	

La vitesse initiale est égale à 48,82 et la limite à 73,87.

Acide phénylpropionique, $C^6H^5, CH^2, CH^2(CO^2H)$. — Cet acide fut préparé par l'action de l'amalgame de sodium sur l'acide cinnamique, d'après le procédé de M. Erlenmeyer (*Lieb. Ann.*, t. CXXXVII, p. 328). Le point de fusion de l'acide était à 47°; son point d'ébullition à 274° (sans correction). Le dosage volumétrique de l'acide phénylpropionique s'effectue très bien. La teinte du moment final est rouge violette.

Acide pris.	Acide obtenu.
0gr,7363	0gr,7343
0gr,6817	0gr,6799

Pour les essais d'éthérification, on distillait l'acide

directement dans les petits tubes dans lesquels on préparait le mélange.

Éthérification du système isobutylphénylpropionique à 155°.
Facteur : 0,6696.

Série 137.

Heures.		
1.......	40,91 (0,6777)	38,53 (0,6713)
1.......	41,25 (0,6586)	
168.....	66,72 (0,6736)	
216.....	70,86 (0,6745)	
312.....	72,11 (0,6680)	
336.....	72,02 (0,6683)	
360.....	72,41 (0,6658)	71,53 (0,6734)

La vitesse est égale, en moyenne, à 40,26; la limite se déduit des quatre dernières expériences à 72,02.

Acide cuminique, $C^6H^4(C^3H^7)(CO^2H)$. — L'acide cuminique de la fabrique de Kahlbaum fut trouvé parfaitement pur; son point de fusion était à 114°. Le dosage volumétrique de cet acide s'effectue très bien.

Acide pris.	Acide obtenu.
0^{gr},3605..................	0^{gr},3609
0^{gr},4035..................	0^{gr},4014

Le système isobutylcuminique n'est pas complètement homogène à 155°; c'est la raison de ce que les expériences pour la détermination de la limite de ce système ne sont pas suffisamment concordantes.

Éthérification du système isobutylcuminique à 155°.
Facteur : 0,6890.

Série 138.

Heures.		
1.......	7,12 (0,6970)	6,03 (0,6909)
1.......	5,71 (0,6049)	6,17 (0,6941)
216....	71,21 (0,6912)	

Série 138.

Heures.		
312.....	74,45 (0,6894)	
336.....	75,42 (0,6929)	
390.....	77,76 (0,6926)	76,03 (0,6904)

La vitesse initiale est égale à 6,26, la limite à 75,91 (moyenne des quatre dernières expériences).

Acide cinnamique, C^6H^5, CH, CH(CO^2H). — Cet acide appartient à la série la moins saturée de tous les acides que j'ai étudiés. Il provenait de la fabrique de Kahlbaum; son point de fusion était à 133°. Le dosage de l'acide s'effectue très-bien.

Acide pris.	Acide obtenu.
0^{gr},6383....................	0^{gr},6369

Ethérification du système isobutylcinnamique à 155°.

Facteur : 0,6666.

Série 139.

Heures.			
1...	12,31 (0,6634)	11,65 (0,6541)	10,69 (0,6685)
	11,97 (0,6623)	11,12 (0,6709)	
240.	72,23 (0,6667)		
312.	74,69 (0,6709)		
336.	74,53 (0,6660)		

La vitesse initiale est égale à 11,55, la limite à 74,61 (moyenne des deux dernières expériences).

I. *Vitesse de l'éthérification des acides monobasiques non saturés.* — L'éthérification des acides non saturés est absolument analogue à l'éthérification des acides saturés, même dans les plus petits détails. L'analogie indiquée se déclare avec le plus de relief dans la comparaison des vitesses initiales de l'éthérification, qui constituaient un indice pour distinguer les acides primaires, secondaires et tertiaires de la série saturée. Le Tableau suivant des

vitesses initiales de l'éthérification des systèmes isobutyliques à 155°, dans lequel les acides sont disposés d'après leur isomérie, montre que la même règle se manifeste dans l'éthérification des acides monobasiques non saturés.

Acides primaires.

Formule de la série.	Formule et nom de l'acide.	Vitesse initiale absolue.	Vitesse initiale relative.
$C^nH^{2n-2}O^2$	Acide hydrosorbique $C^6H^{10}O^2$.	43,00	60,70
	Le même (système éthylique)	642,99	2,05
$C^nH^{2n-2}O^8$	Acide phénylacétique $C^8H^8O^2$.	48,82	66,08
	Acide phénylpropioniq. $C^9H^{11}O^2$.	40,26	55,90
	Acides secondaires.		
$C^nH^{2n-2}O^2$	Acide crotonique $C^4H^6O^2$.	12,12	16,80
	Le même (système éthylique).	11,64	16,57
$C^nH^{2n-10}O^2$	Acide cinnamique $C^8H^9O^2$.	11,55	15,48
	Acides tertiaires.		
$C^nH^{2n-2}O^2$	Acide éthylcrotonique $C^6H^{10}O^2$.	2,97	4,27
$C^nH^{2n-4}O^2$	Acide sorbique $C^6H^8O^2$.	7,96	10,65
$C^nH^{2n-8}O^2$	Acide benzoïque $C^7H^6O^2$.	8,62	11,87
	Acide paratoluylique $C^8H^8O^2$.	6,64	8,69
	Acide cuminique $C^{10}H^{12}O^2$.	6,24	8,24

Ce Tableau montre que l'éthérification des acides monobasiques non saturés suit les mêmes règles que l'éthérification des acides de la série saturée, savoir, que les acides primaires ont les vitesses initiales les plus grandes; pour les acides secondaires, ces vitesses sont plus faibles, et, pour les acides tertiaires, elles sont plus petites encore. L'influence de l'isomérie des acides non saturés sur leur éthérification montre non seulement le même caractère en général, mais encore les données numériques sont presque les mêmes pour les acides non saturés que pour les acides saturés. En effet, en comparant les vitesses initiales des systèmes isobutyliques, nous obtenons le Tableau suivant :

Vitesse initiale de l'éthérification des acides saturés.

Acides primaires.......	de 30,86 à 44,36	pour 100
» secondaires.....	de 21,05 à 29,03	»
» tertiaires........	de 3,45 à 8,28	»

Vitesse initiale de l'éthérification des acides non saturés.

Acides primaires.......	de 40,26 à 48,82	pour 100.
» secondaires.....	de 11,55 à 12,12	»
» tertiaires........	de 2,97 à 8,62	»

Ayant indiqué l'identité de la marche générale de l'éthérification des acides saturés et non saturés, on peut voir l'influence de la composition sur ce phénomène, si l'on compare les données de l'éthérification des acides de diverses séries au même nombre d'atomes de carbone. Faisons quelques comparaisons de vitesses initiales des acides saturés et des acides non saturés.

	Vitesses initiales	
	absolues.	relatives.
Acide capronique normal, $C^6H^{12}O^2$...	33,08	47,38
Acide hydrosorbique, $C^6H^{10}O^2$......	43,00	60,70
Différences....	10,08	13,32
Acide caprylique normal, $C^8H^{16}O^2$....	30,86	43,26
Acide phénylacétique, $C^8H^8O^2$......	48,82	66,08
Différences....	17,96	22,86

On a pris pour ces comparaisons les acides normaux de la série saturée, parce qu'ils montrent les plus grandes vitesses. Néanmoins, les acides primaires non saturés ont des vitesses initiales plus grandes et les différences s'accentuent encore plus pour les vitesses initiales relatives. Ainsi la non-saturation paraît augmenter la vitesse de l'éthérification, et il semble que cet accroissement augmente à mesure qu'on s'éloigne de la série saturée : les différences entre les vitesses de l'éthérification des acides phé-

nylacétique et caprylique sont plus grandes que celles entre les vitesses des acides capronique et hydrosorbique. La comparaison des vitesses des acides tertiaires saturés et non saturés confirme le même fait. Les vitesses des acides tertiaires non saturés sont plus grandes que celles des acides saturés. J'ai attribué l'augmentation de la vitesse de l'éthérification des acides non saturés à leur composition, quoique ce fait ne soit pas définitivement établi, car, pour les acides secondaires, la comparaison des vitesses donne un résultat contraire : dans ce cas, les vitesses sont les plus grandes pour les acides saturés. Il faut cependant avoir en vue que le nombre des acides secondaires étudiés est très petit (seulement quatre) et beaucoup moindre que celui des acides primaires et tertiaires.

La série des acides aromatiques m'a donné la plus grande partie des acides non saturés que j'ai étudiés. Leur éthérification est intéressante sous plusieurs rapports. Ayant dit plus haut que l'éthérification des acides non saturés montre la plus complète analogie avec l'éthérification des acides saturés, j'avais certainement en vue aussi les acides aromatiques, sur lesquels se répètent toutes les particularités de l'éthérification des acides saturés. Je ne peux pas omettre de faire la remarque qu'à en juger d'après les phénomènes d'éthérification, qui suivent si exactement tous les changements dans la structure des composés, on ne devrait pas assigner une place à part aux composés dits aromatiques. En étudiant le Tableau des vitesses de l'éthérification des acides aromatiques, on est amené à la conclusion que le caractère de l'acide est déterminé, non pas par les groupes aromatiques, mais par les résidus plus saturés qui s'y trouvent, comme c'est le cas pour les acides des séries plus saturées. La différence dans la vitesse initiale des acides aromatiques isomères phénylacétique (acide primaire) et paratoluylique (acide tertiaire) est énorme : elle atteint 42 pour 100 pour la vitesse absolue

et 57,39 pour 100 pour la vitesse initiale relative. Les vitesses initiales des acides benzoïque, paratoluylique et autres acides aromatiques tertiaires oscillent entre 6,26 et 8,62 pour 100, tandis que pour les acides primaires, acides phénylacétique et phénylpropionique, elles sont de 48,82 et 40,26 pour 100. Il va sans dire que la détermination de la vitesse initiale de l'éthérification constitue une excellente méthode pour déterminer l'isomérie des acides aromatiques, ainsi que je le montrerai avec plus de détails dans un autre Chapitre.

La marche de l'éthérification des acides non saturés, après la première heure de chauffe, n'a pas été étudiée en détail; néanmoins les chiffres obtenus laissent voir que, dans la plupart des cas, les acides secondaires et tertiaires atteignent la limite plus tard que ne le font les acides primaires. Cette même règle a été observée pour les acides saturés.

II. *Sur les limites des systèmes isobutyliques des acides monobasiques non saturés.* — L'éthérification des acides non saturés, par rapport à la limite de l'éthérification, ne se distingue pas de l'éthérification des acides saturés. Les limites pour les acides non saturés sont très élevées, dans la plupart des cas supérieures à 70 pour 100. L'influence de l'isomérie des acides non saturés n'est pas appréciable sur leur limite d'éthérification, comme c'était le cas pour les acides saturés.

Dans le Tableau des limites des systèmes isobutyliques, je n'ai pas cru nécessaire de classer les acides d'après leur isomérie : je les classe d'après leur composition.

Formule de la série.	Formule et nom de l'acide.	Limite.
$C^n H^{2n-2} O^2$.	Acide crotonique, $C^6 H^4 O^2$.	72,12
	Le même, système éthylique.	70,23
	Acide hydrosorbique, $C^6 H^{10} O^2$.	70,83
	Le même, système éthylique.	69,28

Formule de la série.	Formule et nom de l'acide.	Limite.
	Acide éthylcrotonique, $C^6H^{10}O^2$.	69,29
$C^nH^{2n-4}O^2$.	Acide sorbique, $C^6H^8O^2$.	74,72
$C^nH^{2n-8}O^2$.	Acide benzoïque, $C^7H^6O^2$.	72,56
	Acide paratoluylique, $C^8H^8O^2$.	76,52
	Acide phénylacétique, $C^8H^8O^2$.	73,87
	Acide phénylpropionique, $C^9H^{10}O^2$.	72,02
	Acide cuminique $C^{10}H^{12}O^2$.	75,91
$C^nH^{2n-10}O^2$.	Acide cinnamique, $C^9H^8O^2$.	74,61

Les limites inscrites dans ce Tableau peuvent donner lieu à quelques comparaisons avec les limites de l'éthérification des acides saturés à structure analogue. Prenons deux exemples entre les acides primaires et secondaires.

	Limite.
Acide capronique normal, $C^6H^{12}O^2$......	69,81
Acide hydrosorbique, $C^6H^{10}O^2$.........	76,83
Différence.........	1,02
Acide butyrique secondaire, $C^4H^8O^2$.....	69,51
Acide crotonique secondaire, $C^4H^6O^2$....	72,12
Différence.......	2,61

Ces comparaisons montrent que les acides non saturés, à nombre égal d'atomes de carbone, ont des limites un peu plus élevées que les acides saturés. Si l'on faisait la même comparaison pour les limites des acides aromatiques, les différences en faveur des acides non saturés seraient encore plus grandes; mais, comme les systèmes pour les acides aromatiques ne sont pas tous homogènes, ils ne peuvent servir à la comparaison.

Les limites des acides aromatiques comparées entre elles confirment la règle trouvée pour les acides saturés, savoir, que les acides tertiaires, à nombre égal d'atomes de carbone, ont des limites plus hautes que les acides primaires et secondaires. Ainsi, la limite de l'acide paratoluylique est

de 2,65 pour 100 supérieure à la limite de l'acide phényl-acétique. Cette différence est presque identique avec celle trouvée pour les acides saturés.

En finissant ce Chapitre, je crois devoir encore une fois faire remarquer que l'étude de l'éthérification donne une méthode applicable à la solution de différents problèmes concernant la détermination de la structure des composés organiques. C'est à dessein que je ne fais qu'effleurer ce sujet, ayant en vue de donner dans un des Chapitres suivants de ce travail une description systématique des applications de la méthode d'éthérification à l'étude des problèmes de la structure chimique.

SUR LES CHLORHYDRATES DE CHLORURES MÉTALLIQUES ET SUR LA RÉDUCTION DES CHLORURES PAR L'HYDROGÈNE;

Par M. BERTHELOT.

1. C'est une propriété commune à un grand nombre de chlorures métalliques, et plus générale qu'on ne l'a supposé jusqu'ici, que celle de se combiner avec les hydracides pour former des composés définis. On connaît depuis longtemps le chlorhydrate de chlorure d'or, le chlorhydrate de chlorure de platine. P. Boullay avait signalé autrefois deux chlorhydrates de chlorure de mercure [1], dont M. Rindell, savant finlandais, a repris l'étude dans mon laboratoire, au printemps de l'an dernier : ses résultats n'ont pas encore été publiés; mais il me paraît néces-

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXXIV, p. 344; 1827.

Il donne des formules qui répondent à $2HgCl, HCl$; et $4HgCl, HCl$. Le composé de M. Rindell renfermait $6HgCl, HCl + nHO$. M. Ditte a annoncé récemment $HgCl, HCl, 7HO$ et divers autres (*Comptes rendus*, t. XCII, p. 353; 1881).

saire de les rappeler. L'accroissement de solubilité des chlorures de plomb, de cuivre (sel cuivreux), d'argent, dans l'acide chlorhydrique concentré, semble également dû à la formation de composés du même ordre.

Or ces chlorhydrates me paraissant jouer un rôle essentiel dans un certain nombre de réactions, j'ai été conduit à en reprendre l'étude en 1880, au double point de vue chimique et thermique. Le sujet est riche ; car beaucoup de chlorures, bromures, iodures métalliques s'unissent aux hydracides correspondants, pour former, en proportions multiples, des corps cristallisés, souvent hydratés : la chaleur de formation de ces composés, depuis l'hydracide gazeux et l'eau liquide, ne surpasse pas beaucoup d'ordinaire celle qui répondrait à la simple dissolution dans l'eau de l'hydracide qui concourt à former le nouveau sel. Je vais faire connaître mes résultats.

2. Soit d'abord le *chlorhydrate de chlorure de cadmium*. Une solution de chlorure de cadmium, saturée à froid, est précipitée par son mélange avec une solution saturée d'acide chlorhydrique ; le précipité formé d'abord ne renferme guère que du chlorure de cadmium ; c'est-à-dire que la réaction initiale est à peu près la même que la précipitation du chlorure de sodium par l'acide chlorhydrique. Mais si l'on fait passer dans la liqueur un courant de gaz chlorhydrique, le chlorure se transforme en un nouveau composé, d'un aspect différent, en cristaux plus durs, plus brillants, et qui peuvent, dans certains cas, devenir volumineux et atteindre 5^{mm} à 6^{mm} en tous sens. Ce composé, isolé par décantation et séché rapidement sur une plaque poreuse, renferme l'acide chlorhydrique et le chlorure de cadmium à équivalents égaux [1] :

$$CdCl, HCl + 7HO.$$

		Analyse.	Théorie.
[1]	Cl total................	37,4	37,2
	Cl sous forme de HCl...	17,8	18,6

Ce corps fume au contact de l'air et perd rapidement de l'acide chlorhydrique ; en même temps les cristaux deviennent ternes et opaques, ils sont à l'état de dissociation ; la chaleur les décompose. Cependant le chlorure de cadmium anhydre, lorsqu'il est fondu dans une atmosphère de gaz chlorhydrique, en absorbe, même à haute température, quelques traces : ce qui indique que l'intervalle des températures entre lesquelles la dissociation du chlorhydrate est comprise s'étend depuis la température ordinaire jusque vers le rouge sombre. Je reviendrai sur ce point.

J'ai mesuré la chaleur de formation du chlorhydrate de chlorure de cadmium. Il suffit, à cet effet, de le dissoudre dans l'eau du calorimètre et de comparer sa chaleur de dissolution à celle de ses composants, jointe à la chaleur dégagée par le mélange des solutions.

La dissolution du sel (191^{gr}) à $10^\circ,6$ absorbe $-1^{Cal},16$.

La dissolution du chlorure de cadmium anhydre, à une température voisine, dégage $+1^{Cal},5$; celle du gaz chlorhydrique : $+17^{Cal},4$. D'ailleurs,

$$CdCl\,(1^{\acute{e}q} = 2^{lit}) + HCl\,(1^{\acute{e}q} = 2^{lit}),$$

à 11°, ont absorbé $-0^{Cal},04$.

Il résulte de ces chiffres que la formation du nouveau chlorhydrate

$CdCl + HCl$ gaz $+ 7HO$ liquide, dégage...		$+20^{Cal},1$;
	eau solide.......	$+15^{Cal},0$.

Ces chiffres sont très considérables. Ils peuvent être conçus comme répondant à deux quantités : la chaleur dégagée par la formation du chlorhydrate lui-même, $CdCl + HCl$, et sa chaleur d'hydratation. La dissociation facile du composé ne m'a pas permis de l'obtenir anhydre ; mais sa chaleur d'hydratation proprement dite ne saurait être regardée comme très notable, si l'on observe que la formation de l'hydrate de chlorure de cadmium, $CdCl + 2HO$, dégage

seulement $+1^{Cal},9$, à partir de l'eau liquide; $+0^{Cal},5$ depuis l'eau solide. Dans la formation du chlorhydrate, les $+15^{Cal},0$ dégagées à partir de l'eau solide paraissent donc devoir être attribuées presque en totalité à l'union du gaz chlorhydrique et du chlorure.

3. J'ai également préparé un *bromhydrate de bromure de cadmium,* en beaux cristaux, analogues aux précédents.

4. L'iodure de cadmium sec absorbe une proportion sensible de gaz iodhydrique. Le même corps est extrêmement soluble dans une solution saturée d'acide iodhydrique, et la liqueur refroidie à $-25°$ a déposé un beau composé cristallisé, qui s'est liquéfié sur les plaques poreuses à l'aide desquelles on cherchait à l'isoler, en laissant quelque peu d'une substance jaunâtre, cristalline, anhydre, renfermant 5,3 pour 100 d'acide iodhydrique. C'est l'indice d'un iodhydrate dissocié.

5. Le chlorhydrate de chlorure de plomb, signalé par l'accroissement de solubilité de ce sel dans l'acide chlorhydrique concentré, n'a pas pu être isolé sous forme cristallisée, même par refroidissement.

Mais j'ai obtenu facilement un *iodhydrate d'iodure de plomb* cristallisé, en saturant d'acide iodhydrique la bouillie formée avec de l'eau et de l'iodure de plomb. Ce dernier se dissout d'abord abondamment, la liqueur s'échauffe, et, par refroidissement, elle laisse déposer des cristaux qui répondent à la formule suivante [1] :

$$2PbI, HI + 10HO.$$

Ces cristaux sont jaunes, plus clairs que l'iodure de plomb, avec lequel leur aspect et leur richesse en iode permettraient de les confondre aisément. Au contact de l'air et

---

[1]

	Analyse.	Théorie.
I total	55,9	56,1
I sous forme de HI	17,9	18,0
Pb	30,4	30,5

de la lumière, ils perdent de l'acide iodhydrique et se colorent en rouge, par suite d'une certaine mise à nu d'iode. La chaleur les détruit, en laissant de l'iodure de plomb.

Traités par vingt-cinq fois leur poids d'eau, ou davantage, ils se décomposent en iodure de plomb insoluble et acide iodhydrique.

Deux expériences, faites avec $17^{gr},931$ et $6^{gr},206$, mis en présence de 400^{gr} d'eau à $11^{\circ},3$, ont donné une absorption de $-3^{Cal},8$ pour 679^{gr}. Par suite,

2PbI + HI gaz + 10HO liquide, dégage....	$+23^{Cal},3$;
eau solide.........	$+16^{Cal},1$.

On remarquera l'absorption de chaleur produite au moment où le composé est détruit par l'eau : absorption attribuable à la liquéfaction de l'eau solidifiée dans l'hydrate ; ceci s'applique aussi au composé suivant.

6. J'ai également isolé un *iodhydrate d'iodure d'argent*. Dès 1856, M. H. Sainte-Claire Deville avait signalé en passant (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XLII, p. 895) l'existence d'un tel composé. L'iodure d'argent se dissout très abondamment dans l'acide iodhydrique; la liqueur obtenue, abandonnée à l'air, dégage peu à peu une portion de l'hydracide, et à un certain moment il se produit de belles lamelles cristallines, transparentes, répondant à la formule [1] 3AgI, HI + 14HO.

La lumière et l'air les altèrent en les jaunissant. La chaleur régénère l'iodure d'argent. L'eau les décompose en acide iodhydrique, qui se dissout, et iodure d'argent, qui se précipite. En présence de 70 parties d'eau pour 1 partie du sel à $11^{\circ},3$, cette réaction a absorbé : $-2^{Cal},1$ pour 758^{gr}.

---

(1)

	Analyse.	Théorie.
AgI................	73,5	73,6
HI excédant	12,5	13,3

Par suite,

$$3\,AgI + HI\,gaz + 14\,HO \text{ dégage.....} \quad +21^{Cal},6;$$
$$\text{eau solide...} \quad +11^{Cal},6.$$

Ce composé n'est pas le seul : il en existe un autre, extrêmement soluble dans l'acide iodhydrique, et qui n'a pu être isolé, même au moyen d'un mélange réfrigérant. L'iodure d'argent sec lui-même absorbe quelques traces de gaz iodhydrique (composé anhydre dissocié).

7. Les faits précédents suffisent pour montrer la généralité de cet ordre de combinaisons, formé entre les hydracides et les sels métalliques dérivés des éléments halogènes. Ces composés rappellent par leur existence, aussi bien que par la grandeur de leur chaleur de formation, les acides complexes qui dérivent de l'association de l'acide cyanhydrique et des cyanures métalliques ([1]); ils sont de même les types de certaines séries de sels doubles. On peut les comparer plus justement encore aux fluorhydrates de fluorures et aux sulfhydrates de sulfures.

8. Si j'insiste sur cet ordre de composés, c'est qu'ils jouent un rôle important dans la Mécanique chimique, en raison de leur chaleur de formation, qui est considérable, et de leur état de dissociation. En effet, la chaleur de formation des chlorhydrates de chlorures détermine un grand nombre de réactions jusqu'ici inexpliquées. Je citerai, par exemple, la décomposition du protochlorure de mercure par l'acide chlorhydrique bouillant et même froid, avec production de mercure métallique et de bichlorure :

$$Hg^2Cl + n\,HCl = HgCl,\, n\,HCl + Hg.$$

La décomposition du protochlorure de mercure, envisagée isolément, entraînerait une absorption de chaleur

---

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. V, p. 461 à 470.

très notable :

$$Hg^2Cl = HgCl \text{ solide} + Hg \text{ liquide, absorbe.} \quad -9^{Cal},5.$$

Or le protochlorure ne donne aucun signe de dissociation, aux températures auxquelles s'opère la réaction. Mais ce qui la détermine, c'est, je crois, la formation du chlorhydrate de chlorure, formation accompagnée par un dégagement de chaleur supérieure à $+9^{Cal},5$ (sel solide), d'après les mesures inédites de M. Rindell.

La même interprétation, fondée sur la chaleur de génération de certains chlorures doubles, rend compte de la transformation du calomel en sublimé corrosif sous l'influence des chlorures alcalins, transformation qui a donné lieu, comme on sait, à des empoisonnements.

9. La formation des chlorhydrates de chlorures métalliques joue également quelque rôle dans la réduction des chlorures métalliques par l'hydrogène. La plupart des métaux, même le cuivre, le plomb, l'argent et jusqu'au mercure ([1]), décomposent le gaz chlorhydrique, dans des conditions de température convenables : ce qui s'explique par ce que la chaleur de formation des chlorures métalliques l'emporte sur celle de l'acide chlorhydrique (en tenant compte, autant que possible, de l'état gazeux de cet acide et de l'hydrogène, comparé à l'état solide ou liquide du chlorure et du métal). Mais on sait aussi que l'hydrogène réduit en sens inverse un grand nombre de chlorures métalliques, avec régénération d'acide chlorhydrique et de métal. L'existence de ces deux actions inverses, réglées par les conditions de masse relatives et d'élimination des produits, a été signalée dès l'origine de la Chimie moderne. Elle n'est nullement contraire aux principes de la Thermochimie, *à la condition que les actions inverses puissent s'accomplir toutes les deux avec dégagement de*

([1]) *Essai de Mécanique chimique,* t. II, p. 523 à 528.

chaleur; c'est-à-dire à partir des produits différents qui coexistent dans l'état de dissociation ([1]). Je vais faire l'application de ces notions à divers cas caractéristiques.

L'iodure de cadmium, le bromure de cadmium, le chlorure de cadmium, chauffés vers le rouge dans un courant d'hydrogène, éprouvent une réduction partielle, d'ailleurs fort incomplète : il se dégage de l'hydracide, mêlé avec un grand excès d'hydrogène, en même temps qu'il se sublime du cadmium, mêlé avec un grand excès du chlorure, bromure, iodure métallique; les derniers sels contiennent une certaine proportion de sous-sels jaunes, formés simultanément. Ces réductions ne seraient pas explicables par les chaleurs de formation des sels haloïdes du cadmium, mesurées à la température ordinaire. Mais il convient d'observer d'abord que ces chaleurs doivent éprouver au rouge des changements considérables, par suite de l'état gazeux des sels haloïdes et du métal, et aussi par suite des variations inconnues des chaleurs spécifiques, variations d'autant plus admissibles que le chlore et le brome gazeux n'obéissent pas à la loi de Dulong et que leur densité diminue bien plus vite, à mesure que la température s'élève, que celle des autres gaz, d'après M. V. Meyer.

Ces réserves faites, disons que les chaleurs de formation de l'iodure et du bromure de cadmium, quelles qu'elles soient, n'interviennent pas dans la réduction apparente de ces sels par l'hydrogène. En effet, ces deux sels, chauffés séparément dans une atmosphère d'azote pur, les conditions étant les mêmes que ci-dessus, donnent lieu à une séparation très sensible d'iode libre pour l'un, de brome libre pour l'autre : ils sont dissociés. Dès lors, l'action de l'hydrogène s'exerce sur le brome et sur l'iode libres, auxquels il se combine; elle se borne à en accélérer l'élimination, sans qu'il soit nécessaire de faire entrer en compte l'éner-

([1]) *Voir* le même Ouvrage, t. II, p. 527 et 439.

gie nécessaire pour séparer le brome du bromure, ou l'iode de l'iodure. C'est l'acte de l'échauffement qui fournit cette énergie, comme dans toute décomposition pyrogénée.

La décomposition du bromure de cadmium ne saurait être qu'activée par le concours des énergies auxiliaires, dues à la formation de quantités sensibles de sous-bromure d'une part, et de bromhydrate de bromure d'autre part, composés qui sont eux-mêmes d'ailleurs en partie dissociés. De même pour l'iodure de cadmium.

Quant au chlorure de cadmium, il ne m'a pas fourni de trace de chlore libre, lorsque je l'ai chauffé dans les mêmes conditions ménagées, au sein d'un courant d'azote pur. Mais la formation des composés secondaires, celle du chlorhydrate notamment, aux dépens du chlorure, et l'intervention de l'énergie supplémentaire qui en résulte sont susceptibles d'expliquer la réduction partielle observée, conformément à l'équation

$$2\,CdCl + H = CdCl, HCl + Cd.$$

Le chlorhydrate ainsi formé [1], si faible qu'en soit la proportion à chaque instant, explique la réduction, parce qu'il se décompose à mesure et se régénère sans cesse, aux dépens de nouvelles doses de chlorure métallique et d'hydrogène.

Les réductions du chlorure de plomb, du chlorure d'argent, etc., par l'hydrogène, paraissent dues à un mécanisme analogue. Ce mécanisme est très général en Chimie et il montre toute l'importance de ces composés secondaires et peu stables, dont l'étude avait été négligée jusqu'à présent.

---

[1] Sans préjudice d'un sous-chlorure, dont il est parlé pour mémoire, parce que sa chaleur de formation est inconnue; le rôle de ce corps dissocié serait analogue.

ACTION DES HYDRACIDES SUR LES SELS RENFERMANT LES MÊMES ÉLÉMENTS HALOGÈNES;

Par M. BERTHELOT.

1. Les hydracides se combinent directement aux sels métalliques pour former des chlorhydrates de chlorures, des bromhydrates de bromures, des iodhydrates d'iodures : c'est ce qui résulte de l'étude des composés cristallisés que j'ai observés avec les sels de cadmium, de plomb, d'argent (1), ainsi que de celle des chlorhydrates de chlorure de mercure décrits récemment par M. Ditte (2), et des chlorhydrates de chlorures d'or et de platine anciennement connus. Une généralisation facile à prévoir m'a conduit à chercher s'il existait des sels acides analogues, formés par les chlorures et bromures alcalins.

2. On ne doit guère espérer isoler de tels composés en présence de l'eau, les chlorures et bromures alcalins étant précipités de leurs solutions aqueuses par les hydracides. J'ai expliqué ailleurs (3) cette précipitation par la formation des hydrates définis des hydracides, en vertu de laquelle l'hydracide prend l'eau qui retenait le sel en dissolution.

Or cette formation des hydrates d'hydracides joue également un rôle essentiel dans la préparation des chlorhydrates de chlorures et des sels acides analogues : ceux-ci ne pouvant exister en présence de l'eau que si leur chaleur de formation surpasse la chaleur dégagée par l'union des

(1) *Voir* le Mémoire précédent (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. XCI, p. 1024).

(2) *Ibid.,* t. XCII, p. 353.

(3) *Essai de Mécanique chimique,* t. II, p. 150; et surtout *Annales de Chimie et de Physique,* 5e série, t. IV, p. 492 et 466.

mêmes hydracides avec l'eau. Cette condition est, en effet, réalisée dans la formation du chlorhydrate de chlorure de cadmium,

$$\mathrm{CdCl + HCl + 7\,HO\ (solide),\ dégage\ldots\ldots} \quad +15^{\mathrm{Cal}},1;$$

tandis que la formation de l'hydrate chlorhydrique cristallisable, que l'on peut admettre dans les solutions saturées,

$$\mathrm{HCl + 2H^2O^2\ sol. = HCl, 2H^2O^2\ crist., dég.\ seulem.} \quad +11^{\mathrm{Cal}},2.$$

L'eau et l'hydrate d'acide, tous deux pris dans l'état liquide, fournissent un chiffre très voisin : +11,6; les deux chaleurs de fusion étant presque identiques.

Les chaleurs de formation des iodhydrates cristallisables et hydratés formés par l'iodure de plomb ($+23^{\mathrm{Cal}},3$) et par l'iodure d'argent ($+21^{\mathrm{Cal}},6$) surpassent également celle de l'hydrate iodhydrique saturé :

$$\mathrm{HI + 3\,H^2O^2\ liquide = HI, 3H^2O^2\ liq.,\ dégage\ldots} \quad +15^{\mathrm{Cal}},6;$$

les trois quantités étant calculées cette fois depuis l'hydrate iodhydrique liquide et l'eau liquide, faute d'un autre terme de comparaison commun.

Ajoutons, pour compléter ces données, que l'union du gaz bromhydrique et de l'eau liquide, formant l'hydrate liquide

$$\mathrm{HBr + 2H^2O^2 liq. = HBr, 2H^2O^2 liq.,\ dégage\ldots} \quad +14,2;$$

chiffre qui peut être adopté sans erreur notable pour la formation du même hydrate cristallisé (état sous lequel il est facile de l'obtenir), depuis l'hydracide gazeux et l'eau solide, d'après la remarque faite plus haut pour l'hydrate chlorhydrique analogue.

Cela étant admis, si la chaleur de formation d'un chlorhydrate de chlorure ou d'un sel analogue est trop faible,

l'hydracide s'unira à l'eau, de préférence au chlorure, qu'il précipitera.

C'est précisément ce qui arrive pour le bromure de sodium, car j'ai trouvé (*voir* plus loin) :

$$HBr + m\,NaBr \text{ solide, dégage} \ldots\ldots\ldots + 10^{Cal},8;$$

chiffre fort inférieur à + 14,2.

Cette condition n'est pas d'ailleurs la seule : on doit tenir compte, même lorsqu'elle est remplie, de la dissociation propre du composé prépondérant, et aussi de celle de l'autre composé qui peut se former aux dépens de la portion d'hydracide laissée libre par la dissociation du premier ([1]).

Ainsi, si la chaleur de formation du chlorhydrate est trop faible, il ne pourra être manifesté qu'en opérant avec le sel anhydre. Mais alors l'état gazeux de l'un des composants, opposé à l'état solide de l'autre, devra s'opposer, en général, à une combinaison régulière, la réaction demeurant incomplète et superficielle; il l'entravera d'autant mieux que de tels composés sont, en général, dissociables dès la température ordinaire. L'existence du composé pourra être manifestée par trois caractères : l'absorption du gaz par le sel anhydre, le dégagement de chaleur, et l'observation de réactions nouvelles, qui n'appartiennent ni au sel, ni au gaz, envisagés isolément.

Or j'ai observé qu'il en est ainsi pour les chlorures et bromures alcalins, mis en présence des hydracides correspondants.

3. *Acide bromhydrique et bromure de sodium.* — Le bromure de sodium sec absorbe le gaz bromhydrique (formation d'un bromhydrate), et le composé produit est

---

([1]) *Voir*, dans mon *Essai de Mécanique chimique*, les lois relatives aux systèmes homogènes dissociés, t. II, p. 442, 443, 546 et 642; et aux systèmes hétérogènes renfermant un précipité, p. 445 et 752.

décomposé par le mercure avec dégagement d'hydrogène : réaction que ne produisent ni le bromure de sodium, ni le gaz bromhydrique dans les mêmes conditions ([1]). Voici les faits.

On a desséché soigneusement le bromure de sodium, par l'action de la chaleur; on l'a pulvérisé et on l'a chauffé plus fortement, sans le fondre pourtant; on en a pris 1^{gr} environ, que l'on a introduit dans un tube gradué; on a versé dessus une couche de mercure; on a fait le vide, pour extraire l'air contenu dans le sel, puis on a laissé rentrer du mercure, de façon à remplir complètement le tube : on a obtenu ainsi un sel bien purgé d'air. On a mesuré, d'autre part et dans un tube gradué distinct : $14^{cc},2$ de gaz bromhydrique pur, à peu près entièrement absorbable par l'eau ([2]), et on les a fait passer dans le tube qui contenait le sel. Le volume apparent du gaz (c'est-à-dire le volume mesuré en présence du sel pulvérulent, dont le volume s'ajoute en partie à celui du gaz et donne un chiffre trop fort) s'est trouvé réduit presque aussitôt à $12^{cc},8$; il a continué à diminuer peu à peu, par suite de l'absorption lente du gaz. Au bout d'une demi-heure, il était égal à $12^{cc},2$.

A ce moment, le volume apparent du gaz absorbé s'élevait à $2^{cc},0$; le volume du sel solide étant $0^{cc},32$. On voit que le volume du gaz absorbé représente six à sept fois le volume du sel; mais ce chiffre est trop faible, une portion du sel demeurant recouverte de mercure : le surplus agit seulement par sa surface. Le terme de l'absorption n'est pas d'ailleurs atteint; mais j'ai dû arrêter l'expérience.

En effet, la perte de volume observée répond à deux phénomènes, savoir : une combinaison intégrale du gaz brom-

---

([1]) Le gaz bromhydrique lui-même est attaqué à la longue par le mercure; mais cette action est infiniment plus lente. Au bout d'une demi-heure de contact, aucune dose appréciable d'hydrogène ne se manifeste.

([2]) Il laissait un résidu de deux millièmes, attribuable à l'air dissous dans l'eau.

hydrique avec le bromure de sodium et une décomposition plus lente du bromhydrate de bromure de sodium par le mercure. Le contenu du tube ayant été traité par l'eau, il est resté un volume insoluble égal à $0^{cc},3$ et constitué par de l'hydrogène. La proportion de gaz bromhydrique disparue se compose donc de 6 volumes combinés et de 1 volume décomposé. Ainsi le gaz bromhydrique est absorbé très sensiblement par le bromure de sodium sec, et il se produit une décomposition lente du bromhydrate par le mercure; décomposition qui s'est élevée au quart environ de ce composé, dans les conditions de l'expérience précédente. Cette décomposition, n'ayant lieu ni avec le sel ni avec le gaz bromhydrique, mis isolément en présence du mercure dans les mêmes conditions, caractérise la formation du nouveau composé.

4. *Acide bromhydrique et bromure de potassium.* — On a opéré exactement de même avec ces deux corps et les résultats ont été analogues à ceux fournis par le bromure de sodium; à cela près que le volume du gaz absorbé au bout d'une demi-heure était trois fois moindre. Il s'était également formé de l'hydrogène.

5. L'*acide bromhydrique* et le *bromhydrate d'ammoniaque* ont donné lieu aussi à une réaction; mais l'absorption a été plus faible encore, probablement parce que le sel, desséché à une haute température, renfermait déjà un léger excès d'acide bromhydrique. L'hydrogène a été observé.

6. *Acide bromhydrique et bromure d'argent.* — J'ai répété les mêmes expériences avec le bromure d'argent. Elles sont moins décisives, parce que le bromure d'argent sec, agité avec le mercure, l'attaque immédiatement : probablement en raison de la substitution du mercure (protosel) à l'argent, substitution qui dégage $+11^{Cal},5$. En opérant avec 1^{gr} de bromure d'argent sec (mais non fondu), en présence du gaz bromhydrique et du mercure, il y a

eu absorption progressive de gaz, s'élevant à $2^{cc},6$ au bout d'une demi-heure, soit seize fois le volume du sel; il s'était formé en même temps $0^{cc},5$ d'hydrogène, c'est-à-dire qu'un tiers du gaz disparu avait été décomposé, les deux autres tiers étant simplement combinés, sous forme de bromhydrate, soit au bromure d'argent, soit au bromure de mercure qui en dérive.

J'ai fait les mêmes expériences avec les chlorures alcalins et l'acide chlorhydrique. Ici, il y a seulement absorption de l'hydracide par le sel halogène, sans qu'il y ait dégagement d'hydrogène.

7. *Acide chlorhydrique et chlorure de sodium sec.* — Action lente. Après une demi-heure le sel avait absorbé 1^{cc}, soit deux fois le volume de la matière totale; une portion seulement s'était trouvée en contact réel.

8. *Acide chlorhydrique et chlorure de potassium sec.* — L'action est un peu plus rapide qu'avec le chlorure de sodium. Au bout d'une demi-heure, 3^{cc} étaient absorbés, c'est-à-dire au moins six fois le volume du sel. Redoutant quelque erreur, j'ai chauffé de nouveau du chlorure de potassium pulvérisé et je l'ai introduit encore chaud dans le tube où devait se faire l'expérience. L'absorption a suivi la marche que voici : immédiatement, $0^{cc},8$; après deux minutes, $0^{cc},95$; après quinze minutes, $1^{cc},5$; après une demi-heure, $2^{cc},0$, c'est-à-dire au moins quatre fois le volume du sel.

Entre le gaz chlorhydrique et le chlorhydrate d'ammoniaque, la réaction est extrêmement faible; elle absorbe, par contre, le gaz ammoniac, en formant divers composés, étudiés par M. Troost [1].

9. *Acide chlorhydrique et chlorure d'argent.* — Le chlorure d'argent, de même que le bromure d'argent, attaque à froid le mercure : ce qui s'explique également, la

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXXVIII, p. 578.

réaction (protosel) dégageant $+11^{Cal},7$. Le chlorure d'argent sec (mais non fondu), en présence du gaz chlorhydrique et du mercure, a absorbé peu à peu en une demi-heure $2^{cc},4$; soit douze fois le volume du chlorure d'argent. Il n'y a pas dégagement d'hydrogène. Ces faits indiquent l'existence d'un chlorhydrate de chlorure, soit d'argent, soit de mercure.

10. J'ai pensé qu'il convenait de rechercher si ces diverses réactions dégagent de la chaleur : l'expérience est délicate, en raison de la faible quantité d'hydracide fixée sur les sels et de la lenteur de la réaction.

A cet effet, un thermomètre sensible, indiquant les vingtièmes de degré, a été immergé dans un vase rempli avec le sel pulvérulent, très soigneusement desséché. La marche du thermomètre une fois régularisée, on fait arriver un courant d'hydracide gazeux dans le vase. On a observé une élévation de température notable : $0^{\circ},5$ dans un essai; $0^{\circ},9$ dans un autre, en faisant agir le gaz bromhydrique sur le bromure de sodium.

Le gaz chlorhydrique et le chlorure de sodium ont produit un effet positif, mais à peine sensible

Le gaz bromhydrique et le chlorure de sodium ont produit un dégagement notable ($+0^{\circ},1$).

Le gaz chlorhydrique et le bromure de sodium ont produit un peu davantage ($+0^{\circ},15$).

Ces nombres ne fournissent pas la mesure comparative du phénomène, en raison de la lenteur de la réaction; mais ils montrent que celle-ci est accompagnée, dans tous les cas, par un dégagement de chaleur.

J'ai tenté alors d'obtenir une mesure proprement dite avec le gaz bromhydrique et le bromure de sodium. Le sel était contenu dans une bouteille en platine, jaugeant $32^{cc},4$, renfermant 40^{gr} de bromure de sodium anhydre, et plongée dans un petit calorimètre. On a fait passer le gaz pendant quatre minutes. L'accroissement du poids apparent de la bouteille pesée dans l'air a été $0^{gr},156$;

soit $0^{gr},1955$, en tenant compte de la perte de poids dans l'air. D'après le volume du sel ($13^{cc},1$) et celui de l'espace vide de la bouteille, on trouve que les 40^{gr} de bromure de sodium ont fixé $0^{gr},129$ d'acide bromhydrique : soit à peu près trois fois leur volume. Dans ces conditions,

HBr + *m*NaBr solide ont dégagé..... $+10^{Cal},8$.

11. En résumé, les chlorures alcalins, aussi bien que les chlorures métalliques proprement dits, absorbent à froid le gaz chlorhydrique; les bromures alcalins, aussi bien que les bromures métalliques, absorbent à froid le gaz bromhydrique. Cette réaction donne lieu à un dégagement de chaleur. Enfin, les composés formés par le dernier gaz dégagent de l'hydrogène sous l'influence du mercure, dans des conditions où le gaz libre n'en produit pas.

Je crois qu'il est permis de conclure de ces observations que les composés formés par l'union d'un hydracide et d'un sel halogène renfermant le même élément existent : tout aussi bien dans le cas des sels alcalins, où ils sont signalés par l'absorption du gaz, par le dégagement de chaleur et par des réactions spéciales, que dans le cas des sels métalliques proprement dits, où ils ont été obtenus cristallisés. Dans les deux cas, ils sont en partie dissociés.

De tels composés, loin d'être exceptionnels, représentent au contraire un genre de corps fort général en Chimie. Dans l'ordre des acides monobasiques, les acétates et formiates acides sont connus depuis longtemps; M. Ditte a signalé récemment les azotates acides; dans un cercle plus étroit d'analogies, on doit rappeler les fluorhydrates des fluorures alcalins. Les chlorhydrates de chlorures et les bromhydrates de bromures sont des composés du même genre, qui se distinguent seulement par une moindre stabilité. Tous ces corps jouent dans la Mécanique chimique un rôle important, et sur lequel j'aurai occasion de revenir.

SUR LES DÉPLACEMENTS RÉCIPROQUES DES HYDRACIDES;

Par M. BERTHELOT.

1. L'action des hydracides sur les sels formés par les éléments halogènes est, en général, inverse de celle des éléments eux-mêmes. Ainsi l'acide iodhydrique déplace l'acide chlorhydrique, dans les chlorures métalliques, et l'acide bromhydrique, dans les bromures; l'acide bromhydrique déplace aussi l'acide chlorhydrique dans les chlorures.

Ces déplacements, qui deviennent aisément complets dans un courant du gaz réagissant, sont l'une des conséquences les plus frappantes de la théorie thermique. En effet, depuis les éléments, la formation du système

$$HCl + AgI, \text{ dégage : } +13^{Cal},3$$

de plus que celle du système réciproque, $HI + AgCl$.

De même, la formation du système

$$HCl + AgBr, \text{ dégage : } +7^{Cal},0$$

de plus que celle du système réciproque, $HBr + AgCl$.

La formation du système

$$HBr + AgI, \text{ dégage : } +6^{Cal},3$$

de plus que celle du système réciproque, $HI + AgBr$.

Les sels de mercure, de cuivre, de plomb, etc., donnent lieu à des remarques analogues.

Cependant l'inégalité thermique pour les sels alcalins est bien moins notable et parfois nulle.

$HCl + KI$ surpasse $HI + KCl$ de $+3^{Cal},2$.

$HCl + KBr$ surpasse $HBr + KCl$ de $+2^{Cal},9$.

$HCl + NaI$ surpasse $HI + NaCl$ de $+1^{Cal},9$ seulement.

Enfin $HCl + NaBr$ et $HBr + NaCl$ se forment en dégageant sensiblement la même quantité de chaleur.

Dans les cas de cet ordre, il est clair qu'une faible différence dans les chaleurs spécifiques, ou peut-être même dans la constitution physique de deux corps, également solides ou gazeux, suffira pour changer le signe thermique de la réaction avec la température.

2. *A fortiori,* le signe thermique de la réaction et, par suite, la nature même de la réaction pourront-ils être renversés par la formation des composés secondaires, hydrates et sels acides : composés dont l'état de dissociation propre limite d'ailleurs la formation, de façon à donner lieu à certains équilibres entre deux réactions opposées.

C'est en effet ce que j'ai observé en faisant agir tour à tour chaque hydracide sur le sel alcalin antagoniste, en présence de l'eau, les produits étant séparés tantôt par évaporation, tantôt par précipitation. J'ai décrit ailleurs [1] ces expériences, publiées en 1873, et j'ai montré que les deux hydracides, mis en présence à équivalents égaux, se partagent en effet le métal, quoique fort inégalement; l'acide iodhydrique l'emportant sur les deux autres, mais les déplacements inverses demeurant également possibles sous l'influence d'un excès convenable de l'un ou de l'autre des deux acides. Je me bornerai à renvoyer à ce travail et à l'explication que j'ai donnée des phénomènes, d'après la formation des hydrates acides et leur dissociation.

3. Aujourd'hui je puis invoquer en outre la formation des chlorhydrates de chlorures et des bromhydrates de bromures. Cette formation joue surtout un rôle essentiel dans les réactions des corps anhydres, que je vais étudier. L'influence de tels composés résulte de ce que la chaleur de formation de ces composés secondaires s'ajoute à celle de l'une des réactions principales, pour donner une somme

---

(1) *Essai de Mécanique chimique,* t. II, p. 544 et 546.

thermique prépondérante, et par conséquent pour déterminer le sens de l'action chimique. Par exemple, j'ai montré que l'union du gaz bromhydrique avec le bromure de sodium dégage $+10^{cal},8$; il résulte de là que la décomposition du chlorure de sodium sec par le gaz bromhydrique, décomposition dont l'effet thermique serait à peu près nul s'il ne se produisait aucune autre réaction, peut être déterminée par la chaleur de formation du composé secondaire précédent, le bromhydrate de bromure de sodium. Si ce composé était absolument stable et formé à équivalents égaux, le métal se partagerait également entre les deux éléments halogènes; car les deux réactions inverses

$$\left.\begin{array}{l} 2HBr + 2NaCl = NaBr, HBr + HCl + NaCl \\ 2HCl + 2NaBr = NaBr, HBr + HCl + NaCl \end{array}\right\} \text{dégagent} + 10,8$$

Mais le bromhydrate de bromure de sodium est en réalité dissocié; c'est-à-dire qu'il subsiste seulement en présence d'un excès considérable de ses deux composants. En raison de cette circonstance, le déplacement de l'acide chlorhydrique par l'acide bromhydrique, aussi bien que l'action réciproque, seront limités : ils varieront avec les proportions relatives des composants, avec la pression, avec la température, en un mot avec les diverses conditions qui font varier la dissociation. Mais, si l'acide bromhydrique se renouvelle sans cesse, en entraînant l'acide chlorhydrique déplacé, il finira par produire une transformation totale. Il en sera de même, en sens inverse, pour l'acide chlorhydrique.

4. En résumé, le partage du métal entre les deux hydracides est non seulement possible, mais même nécessaire, d'après les principes thermochimiques, soit en présence de l'eau, soit en son absence. J'ai rappelé plus haut les expériences qui prouvent qu'il en est réellement ainsi en

présence de l'eau. Je vais en citer d'autres, faites avec les corps anhydres.

5. Quelques mots d'abord sur les procédés employés pour mesurer ces déplacements. Le dosage des deux éléments halogènes, chlore et brome, dans un mélange salin, ne peut pas être opéré directement, mais seulement par deux méthodes indirectes, savoir : 1° le changement de poids produit par la transformation totale du chlorure et du bromure mélangés, soit en chlorure (par le chlore gazeux), soit en bromure (par l'acide bromhydrique); 2° la comparaison entre le poids du mélange salin anhydre et le poids des sels d'argent fournis par précipitation. D'où résultent deux équations du premier degré à deux inconnues, faciles à résoudre. Comme contrôle, on ramène ces sels d'argent entièrement à l'état de chlorure, ou à l'état de bromure, par la méthode précédente.

J'ai eu recours à ces deux méthodes. Elles s'appliquent fort bien aux réactions accomplies à la température ordinaire; mais lorsqu'on chauffe les sels [1] vers le rouge sombre, dans un courant d'hydracide gazeux, on rencontre diverses causes d'erreur qui semblent avoir passé inaperçues par de récents expérimentateurs.

D'une part, le sel alcalin se volatilise sensiblement. Voici des chiffres :

2gr,584 de bromure de potassium, chauffés pendant un quart d'heure dans un creuset de platine, vers le rouge sombre, ont perdu 0gr,004.

On a élevé un peu davantage la température : au bout de dix minutes, on a observé une nouvelle perte de 0gr,018. Il est facile d'apercevoir les vapeurs du sel, qui s'élèvent au-dessus de sa surface, lorsqu'on le fond dans un tube de verre.

---

[1] Contenus dans une nacelle de porcelaine, renfermée dans un tube de verre dur.

Cette volatilisation est plus marquée dans un courant d'hydracide. $1^{gr},040$ de K Br ayant été chauffés au rouge sombre pendant un quart d'heure dans une nacelle, au sein d'un courant lent de HCl, il a été facile d'observer l'entraînement d'un sel halogène volatil, qui s'est déposé en partie dans les régions froides du tube; tandis qu'une autre portion était entraînée dans les tubes abducteurs, où l'on a recueilli une dose de sel capable de fournir $0^{gr},009$ de sel d'argent, et cela sans préjudice de la fumée non condensée. Il résulte de là que le changement de poids d'un sel halogène chauffé au rouge sombre ne fournit pas une mesure certaine de la substitution réciproque des hydracides.

Une autre cause d'erreur résulte de l'attaque du verre par les hydracides gazeux [1]. Le gaz chlorhydrique, traversant un tube de verre dur chauffé au rouge sombre, y forme à la fois des chlorures fixes et des chlorures volatils, en partie décomposables par l'eau (aluminium? silicium?), qui se condensent dans les parties froides et dans les tubes abducteurs. Si le tube renferme une nacelle et des sels étrangers, ceux-ci absorbent une portion des chlorures volatils. En même temps, il se produit une dose d'eau équivalente à l'attaque du verre, eau qui intervient chimiquement pour son propre compte. Cette cause d'erreur est d'autant plus sensible que les expériences sont plus prolongées. Voici des chiffres à cet égard.

$0^{gr},7435$ de KBr, chauffés un quart d'heure dans un courant de HCl gazeux, se sont réduits à $0^{gr},724$; quelque

---

[1] Le chlore, le brome, l'iode attaquent également le verre au rouge sombre, avec formation de sels halogènes et de vapeur d'eau; cause d'erreur qui se manifeste lorsqu'on étudie la réaction de l'un de ces éléments sur les sels alcalins formés par un autre halogène. D'après les expériences et les pesées très précises que j'ai publiées sur ce dernier ordre de réactions (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXII, p. 384), je ne pense pas que l'iode déplace aucunement le brome, ou le brome le chlore, si l'on se met à l'abri de cette cause d'erreur, souvent méconnue par les expérimentateurs.

portion du sel s'était volatilisée. S'il n'y avait pas eu de perte due à cette cause, la dose de bromure changé en chlorure serait égale à 6,9 centièmes. Le sel resté dans la nacelle a été changé en chlorobromure d'argent, soit 1,167, ou 157,0 centièmes du poids du sel primitif; chiffre presque identique au poids du bromure pur dérivé de ce sel. Mais, le chlorobromure ayant été traité par HBr concentré et celui-ci évaporé, de façon à tout ramener à l'état de bromure d'argent, le poids s'est élevé à 1,184; soit 159,3 centièmes du poids primitif, au lieu de 157,9. Il y avait donc eu gain d'éléments halogènes, fixés sur la portion restée dans la nacelle, malgré la perte par volatilité du sel lui-même, perte compensée et au delà par les chlorures formés aux dépens du verre.

Donnons maintenant les résultats observés dans les expériences de déplacement.

6. *Bromure du sodium.* — Le sel a été traité par un courant de gaz chlorhydrique pendant un quart d'heure; on a déplacé ensuite ce gaz, et l'on a chauffé légèrement le sel, pour éliminer complètement l'hydracide.

A froid, $1^{gr},004$ de sel se sont réduits à $0^{gr},950$. Un traitement par l'acide bromhydrique a ramené le poids à $1^{gr},010$ (ce léger excès 0,006 étant dû probablement à la présence d'une trace de chlorure dans le sel initial). D'après ces chiffres, il y a eu décomposition de 12,6 centièmes de bromure de sodium, dans les conditions de temps et de contact indiquées.

Au rouge sombre, l'action va plus loin dans le même temps.

$0^{gr},9905$ de NaBr se sont réduits à $0^{gr},8895$. Un traitement par HBr a ramené le poids à $0^{gr},988$. D'après ces chiffres, il y avait 23,6 centièmes de bromure de sodium décomposés.

On voit que cette quantité varie avec les conditions, la température, la durée du courant gazeux, etc.

La décomposition du bromure de sodium par l'acide chlorhydrique s'explique, ainsi qu'il a été dit, par la formation constatée d'un bromhydrate de bromure. *Elle est accompagnée par un dégagement de chaleur, aussi bien que la réaction inverse,* d'après les données expérimentales de mon Mémoire précédent (ce Volume, p. 100) : ce qui prouve que dans les deux cas il se forme un composé auxiliaire; car autrement le signe thermique ne pourrait demeurer le même. C'est l'état de dissociation de ce bromhydrate qui limite la réaction, à moins que l'hydracide éliminé ne soit continuellement entraîné.

7. *Bromure de potassium* (1). — $0^{gr},7855$ de ce sel, traités à froid par HCl, etc., ont perdu seulement $0^{gr},004$; ce qui répond à 1,3 centième de bromure changé en chlorure.

$0^{gr},7435$ au rouge sombre ont perdu $0^{gr},0195$; en partie par substitution, en partie par volatilisation (*voir* plus haut). Le résidu, changé en sel d'argent, a fourni $1^{gr},167$. Ce poids, rapporté à celui du sel primitif, aurait indiqué seulement 2,4 centièmes transformés; tandis que, si on le compare au poids du résidu fixe réellement changé en chlorobromure d'argent, on trouve 9 centièmes transformés. Mais ce chiffre n'est pas encore exact : en effet, les $1^{gr},167$ de sel d'argent, changés entièrement en bromure, ont produit $1^{gr},184$; c'est-à-dire qu'ils contenaient seulement 6 centièmes de chlorure. Cette divergence tient, comme il a été dit, à une surcharge due à des composés volatils que le gaz chlorhydrique a formés aux dépens du verre. Le résultat réel de la substitution doit être regardé comme compris entre 6 et 9 centièmes.

Un autre essai, exécuté avec la même série de contrôles, a fourni des résultats analogues.

Ainsi la substitution partielle de l'acide chlorhydrique

---

(1) 100 parties de ce sel ont fourni 158,1 AgBr. Théorie : 157,9.

à l'acide bromhydrique aux dépens du bromure de potassium est certaine; quoique moins avancée, dans les mêmes circonstances, qu'avec le bromure de sodium.

8. *Bromure d'argent.* — $1^{gr},0055$ traités à froid par HCl gazeux n'ont pas changé de poids; c'est-à-dire qu'il n'y a pas eu d'action dans ces conditions.

$1^{gr},0055$ chauffés au rouge sombre dans HCl se sont réduits à $0^{gr},951$.

Ce dernier sel, traité par une solution concentrée de HBr, etc., a reproduit $1^{gr},002$ de bromure d'argent; ce qui fait une perte de $0^{gr},0035$; perte négligeable et attribuable à une substitution encore incomplète. Cette vérification prouve qu'il n'y avait pas eu de sel volatilisé.

La proportion centésimale du bromure d'argent décomposé tout d'abord s'élevait à 23,1 centièmes. Cette proportion varie d'ailleurs avec les conditions de l'expérience.

Le déplacement s'explique, comme il a été dit, par la formation d'un bromhydrate.

9. En résumé, les chlorures en général sont décomposés par l'acide bromhydrique, et cette décomposition est prépondérante, conformément à la valeur thermique de l'action principale.

Mais les bromures peuvent aussi également être décomposés, quoique plus difficilement, par l'acide chlorhydrique. Cette action inverse, déjà signalée sur les sels d'argent par M. Hautefeuille, vers le rouge (¹), et par moi-même, par voie humide (*voir* p. 103), a été aperçue de nouveau, dans ces derniers temps, par M. Potilizine; mais elle n'est nullement contraire aux principes thermochimiques. En effet, elle résulte de l'existence des composés secondaires, partiellement dissociés, lesquels interviennent

(¹) *Bulletin de la Société chimique*, 2ᵉ série, t. VII, p. 200.

avec leur chaleur de formation propre, et suivant la proportion limitée où ils existent.

La théorie de ces actions réciproques et de ces équilibres est toujours la même. C'est précisément celle que j'ai développée en détail pour les déplacements réciproques, par voie sèche et par voie humide, tels que ceux de l'acide sulfurique opposé aux acides azotique ou chlorhydrique [1], circonstance dans laquelle le sel acide (bisulfate) se forme en grande quantité; tels que ceux des acides gras opposés les uns aux autres [2]; et même tels que ceux de l'acide chlorhydrique opposé à l'acide acétique [3], circonstance dans laquelle l'acétate acide ne se forme qu'en petite quantité relative, à cause de sa dissociation très avancée. Dans tous ces cas, nous avons affaire à une réaction principale, prévue tout d'abord par la théorie thermique, et à une perturbation, prévue également par la même théorie, dont elle est une conséquence non moins nécessaire, et dont elle fournit, dès lors, une confirmation plus complète.

SUR L'OXYDATION SPONTANÉE DU MERCURE DES MÉTAUX;

Par M. BERTHELOT.

1. C'est une opinion fort répandue parmi les chimistes et les physiciens que le mercure dissout l'oxygène de l'air et s'oxyde peu à peu, dès la température ordinaire; on citait même autrefois à l'appui une expérience de Boerhaave sur l'extinction du mercure, dans un flacon fixé à une roue de moulin. La pellicule, sans cesse régénérée, que l'on

---

(1) *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 443, 586 à 591, 642 à 647.

(2) *Ibid.*, p. 610-618.

(3) *Ibid.*, p. 598.

observe à la surface des cuves de mercure peut être également rappelée. Toutefois, ces preuves n'ont pas paru décisives à d'autres savants : la présence des traces de métaux plus oxydables et autres substances pouvant expliquer la formation lente de certains oxydes, étrangers au mercure, et qui en détermineraient l'émulsionnement; la présence même de l'oxyde de mercure n'a jamais été démontrée dans cette circonstance.

Des recherches d'une autre nature ayant appelé mon attention sur cette question, j'ai fait diverses expériences pour préciser les conditions dans lesquelles le mercure s'oxyde, soit à l'état de pureté, soit en présence des acides et des métaux alcalins, ainsi que la nature du produit de son oxydation.

2. Du mercure parfaitement pur et sec a été extrait d'une fontaine à mercure, construite suivant le modèle usité à l'École Normale et au Collège de France [1], puis on l'a placé dans une cuvette de porcelaine rectangulaire, de façon à offrir une surface de 500^{cq} environ. Le métal ne faisait pas la queue, et un gros tube de verre promené à sa surface ne lui enlevait rien et ne s'était pas sali. On a recouvert la cuve avec une feuille de papier repliée sur les bords, pour éviter la poussière, et on l'a déposée dans une pièce servant de bibliothèque, à l'abri des vapeurs du laboratoire. Après vingt-quatre heures, à une température voisine de 10°, le métal était intact et n'abandonnait aucune pellicule au tube de verre; après quarante-huit heures, le

---

[1] C'est un grand flacon de verre, dans lequel on introduit, à l'aide d'un entonnoir effilé, le mercure tiré directement des potiches d'origine, ou purifié d'abord par l'acide azotique et la distillation. On verse à la surface du métal une couche épaisse d'acide sulfurique concentré, qui le dessèche, enlève les oxydes et arrête les poussières. Après un séjour de quelques semaines, on extrait le mercure par un robinet de verre, placé à la partie inférieure du flacon. La douille du robinet contient un cylindre de potasse, et la pointe en est effilée, de façon que l'écoulement ait lieu par un tube capillaire.

métal commençait à céder au tube de verre une légère pellicule, et, à partir de ce moment, la formation de la pellicule, enlevée chaque jour, s'est renouvelée continuellement. En même temps, il s'est produit sur les parois de la cuvette, au niveau de la surface métallique, un enduit noirâtre.

La pellicule ainsi enlevée a été détachée du tube [1] et placée dans un petit verre, et l'on a répété l'expérience, de façon à obtenir des produits représentant une surface d'un demi-mètre carré environ. Cela fait, on a fait écouler le mercure, qui s'était rassemblé en un gros globule dans le verre. Il est resté une poudre noirâtre, en très petite quantité. On a jeté sur cette poudre deux gouttes d'acide chlorhydrique pur et concentré, on a secoué pendant quelques secondes, puis on a ajouté environ 1^{cc} d'eau distillée. L'eau est devenue louche, par suite de la mise en suspension d'une poudre blanche de protochlorure de mercure. L'addition d'une goutte d'ammoniaque a changé ce précipité en un composé noir caractéristique, lequel a été décoloré par l'acide chlorhydrique, puis reprécipité, sous forme de sulfure noir de mercure, par une goutte d'hydrogène sulfurè. Cette triple suite de réactions ne permet guère, je crois, de révoquer en doute la présence du protoxyde de mercure dans la pellicule formée peu à peu, au contact du mercure pur et de l'air. La proportion en est d'ailleurs très faible : je doute que la pellicule recueillie sur une surface de 1^{mq} renferme plus de 1^{mgr} à 2^{mgr} d'oxyde; dose cependant suffisante pour entraîner dans la pellicule un poids de mercure s'élevant à plusieurs grammes.

Cette expérience peut être reproduite indéfiniment,

---

[1] On peut encore mouiller la pellicule, sur le tube même, avec une goutte épandue d'acide chlorhydrique, puis entraîner l'acide et le mercure en projetant dessus un peu d'eau distillée : ce tour de main produit moins de pertes sur le protoxyde de mercure.

au moyen des pellicules régénérées chaque jour à la surface du mercure pur exposé à l'air.

3. L'expérience précédente ayant été faite au contact de l'atmosphère, c'est-à-dire en présence d'un volume d'air illimité, on peut se demander si l'oxydation du mercure ne serait pas provoquée par quelque trace de matière étrangère, contenue dans un grand volume d'air. La réponse à cette objection est facile. En effet, l'oxydation lente du mercure pur s'effectue également dans les flacons de verre proprement dit, où l'on conserve ce métal. Je possède deux échantillons de mercure, préparés dans un but spécial et purifiés, il y a quelques années, avec un soin particulier et par les méthodes les plus parfaites; ils ont été conservés dans des flacons bouchés à l'émeri, contenant un cinquième environ de leur volume d'air. Or, dans l'un et l'autre flacon, le mercure est devenu terne et légèrement adhérent à la surface du verre; il s'est formé une pellicule noire au contact du flacon et du métal, c'est-à-dire qu'il y a eu oxydation, même en présence d'un volume d'air limité et peu ou point renouvelé.

Mon savant ami, M. H. Sainte-Claire Deville, ayant bien voulu visiter avec moi des flacons contenant le mercure purifié pour les expériences qu'il a fait connaître il y quelque temps à l'Académie et conservé dans la même pièce que ses balances de précision, nous avons reconnu qu'il s'était également formé dans ces flacons, au contact du verre et du métal, l'enduit caractéristique.

J'ai encore consulté sur ce point M. Alvergniat, l'habile constructeur de nos pompes à mercure. Il a consenti à me céder 1200gr de mercure très pur, extrait directement des potiches de fer d'origine, filtré à plusieurs reprises, purifié, tel enfin qu'il s'en sert pour la construction des thermomètres, des pompes et des baromètres. Ce métal, purifié depuis quelques jours à peine, laissait cependant un enduit à la surface d'un entonnoir de verre effilé.

au travers duquel je l'ai filtré; j'ai pu déceler dans cet enduit une trace de protoxyde de mercure. Quel que soit le nombre des filtrations, cet enduit s'observe toujours, d'après M. Alvergniat : c'est, à mes yeux, un indice de l'oxydation incessante du mercure pur.

4. Il résulte de ces faits que le mercure, de même que le fer, le zinc, le cadmium, le plomb, le cuivre, l'étain, éprouve au contact de l'air une oxydation superficielle, très légère d'ailleurs, et limitée par la difficulté du renouvellement des surfaces, et par l'absence de contact qui résulte de l'oxydation commencée. Elle suffit pour former un voile, qui ternit le métal et qui le protège, lorsqu'il est solide, contre une altération ultérieure. Pour que l'oxydation continue, il faut que ce voile se détache continuellement; comme il arrive pour la rouille du fer, formée dans l'air humide, ou pour l'hydrocarbonate de plomb, formé dans l'eau distillée, ou bien enfin pour le mercure, en raison de sa liquidité.

5. Cette oxydabilité s'accorde avec les données thermiques. En effet, l'oxydation du fer dégage par équivalent d'oxygène fixé : $+31^{Cal},9$ (rouille) ; celle de l'étain : $+34^{Cal},9$; celle du cadmium : $+33^{Cal},2$; celle du zinc : $+41^{Cal},8$; celle du plomb : $+26^{Cal},7$; celle du cuivre : $+21^{Cal},0$ (protoxyde) ; celle du mercure enfin : $+21^{Cal},1$ (protoxyde). Bien que toute réaction exothermique ne s'accomplisse pas d'elle-même d'une manière nécessaire, cependant les nombres précédents mettent en évidence la possibilité d'une oxydation spontanée des métaux. En fait, tous les métaux précédents se ternissent à l'air.

L'oxydation n'est pas cependant appréciable pour les métaux dont la chaleur d'oxydation est très faible, tels que l'argent ([1]), par exemple : ce métal dégageant seulement

---

([1]) On sait que ce métal jaunit cependant à l'air libre : ce qu'on attribue à la sulfuration.

$+ 3^{Cal},5$, c'est-à-dire un chiffre qui ne doit guère s'écarter de la chaleur dégagée par le changement d'état physique de l'oxygène devenant solide. C'est là d'ailleurs un résultat fréquemment observé dans la comparaison d'une même réaction opérée sur une série de corps analogues ([1]) : il arrive souvent que la réaction ne commence d'elle-même qu'à partir des corps qui dégagent une quantité de chaleur notable, comme s'il y avait une certaine résistance à surmonter, un certain travail préliminaire à accomplir pour déterminer les réactions.

Mais aussi, et c'est là une conséquence nouvelle de la théorie thermique que nous allons vérifier, la réaction deviendra plus prompte, plus facile, et même immédiate, si l'on fait intervenir un agent auxiliaire capable de se combiner, avec dégagement de la chaleur, au corps qui doit prendre naissance : de telle façon que l'énergie totale mise en jeu dans le phénomène devienne plus considérable. Les faits attribués autrefois à l'*affinité* dite *prédisposante* rentrent dans cette interprétation, comme je l'ai montré depuis 1865 ([2]).

L'altération du mercure et surtout celle de l'argent par l'oxygène de l'air, avec le concours des acides, fournissent des applications frappantes de ces principes thermochimiques. En effet, il suffit de placer le mercure pur dans un flacon, avec du gaz chlorhydrique renfermant un peu d'air, pour que la surface du flacon se trouve tapissée, au bout de quelques mois, par un enduit blanc de protochlorure de mercure. Le gaz chlorhydrique pur, au contraire, n'agit pas sur le mercure à la température ordinaire, mais seulement au rouge, et d'une façon incomplète ([3]). A froid,

---

([1]) *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 6, 455, 536, etc.

([2]) *Ibid.*, p. 454.

([3]) *Ibid.*, p. 525.

c'est l'oxygène de l'air qui intervient, avec formation de protochlorure et d'eau :

$$Hg^2 + HCl \text{ gaz} + O = Hg^2Cl + HO \text{ liquide, dégage}\ldots \quad +53,4$$

réaction plus efficace que celle de l'oxygène pur sur le mercure, parce qu'elle fait intervenir en plus la chaleur dégagée par l'union du protoxyde de mercure et de l'acide chlorhydrique.

L'acide chlorhydrique concentré lui-même attaque le mercure au contact de l'air. Cette attaque est nulle, c'est-à-dire inférieure à toute limite sensible, au bout d'une ou deux minutes; mais, si l'on attend quelques heures, il se forme une dose très appréciable de protochlorure, que l'on reconnaît en étendant d'eau et traitant par l'ammoniaque ou par l'hydrogène sulfuré.

Dans cette circonstance, on pourrait encore expliquer la réaction en admettant que le mercure s'oxyde d'abord, puis que le protoxyde se change en protochlorure. La reproduction incessante des deux réactions accélérerait la chloruration du mercure; à peu près comme la présence d'un acide, même fixe, met en évidence la combinaison de l'azote et de l'hydrogène sous l'influence de l'étincelle électrique. Mais cette explication ne paraît pas applicable à l'argent.

L'argent, en effet, se comporte de même que le mercure. Tandis que l'argent ne paraît pas oxydable par l'oxygène libre, on sait qu'il forme au contraire une dose appréciable de chlorure, au contact simultané de l'air et de l'acide chlorhydrique gazeux ou concentré.

Or l'oxydation directe de l'argent dégagerait seulement $+3^{Cal},5$; tandis que sa chloruration, effectuée avec le concours de l'air,

$$Ag + HCl \text{ gaz} + O = AgCl + HO \text{ liquide, dégage}\ldots \quad +41,7.$$

L'acide acétique paraît agir de la même manière. On sait

encore, et les observations de l'économie domestique confirment, que l'attaque de l'argent, au contact de l'air, a lieu sous l'influence du chlorure de sodium humide, lequel forme de la soude et du chlorure d'argent, avec un dégagement de chaleur très supérieur à celui qui résulterait d'une oxydation directe :

$Ag + NaCl$ diss. $+ O = NaO$ ét. $+ AgCl$, dégage . . . $+ 10,6$

La production du carbonate de soude, au contact de l'air, accroît encore la chaleur dégagée.

Avec le cuivre et l'acide chlorhydrique, au contact de l'air, l'attaque est si rapide, que l'acide verdit presque instantanément : circonstance dans laquelle la dissolution de l'oxyde de cuivre dans l'acide accélère le phénomène : à la fois en mettant à nu la surface du métal, et en augmentant la chaleur totale dégagée dans la réaction.

$Cu + HCl$ diss. $+ O = CuCl$ étendu $+ HO$, dégage . . $+ 26,5$,

La préparation de la céruse et du verdet, au moyen du plomb et du cuivre métallique, avec le concours de l'air et des acides, repose sur des principes thermochimiques analogues.

Entre le mercure pur et l'acide sulfhydrique gazeux ou dissous, il n'y a pas d'action à froid. Mais, si l'air intervient, il se forme rapidement du sulfure de mercure. Ici, c'est l'hydrogène qui est attaqué d'abord par l'oxygène, avec précipitation de soufre très divisé, lequel agit aussitôt sur le métal ; ce mécanisme, un peu différent du précédent, se retrouve aussi vis-à-vis de l'argent et d'autres métaux : il repose toujours sur une suite de réactions exothermiques.

On voit par là comment l'oxydation des métaux par l'oxygène de l'air, oxydation lente dans les conditions ordinaires, et si peu appréciable qu'elle ne s'oppose pas à l'emploi d'un grand nombre d'entre eux dans l'économie do-

mestique, n'en est pas moins un fait très général, activé par l'intervention des acides [1], et qui confirme les règles de la Mécanique chimique.

SUR L'OXYDE DE FER MAGNÉTIQUE;

Par M. BERTHELOT.

1. On sait qu'il existe divers oxydes de fer intermédiaires entre les deux oxydes salifiables, le protoxyde et le peroxyde de fer, FeO et Fe^2O^3. Ces *oxydes*, dits *salins*, peuvent être regardés comme formés par la combinaison des deux oxydes fondamentaux; le plus important est l'oxyde magnétique Fe^3O^4, c'est-à-dire $FeO + Fe^2O^3$, qui se produit dans un grand nombre de réactions. M. Moissan, dans l'étude remarquable qu'il a publiée récemment sur les oxydes métalliques de la famille du fer (*Annales de*

(1) Les alcalis eux-mêmes activent souvent l'oxydation des métaux, en raison des composés spéciaux qu'ils forment avec les oxydes métalliques, non sans dégagement de chaleur. Le fait est bien connu pour le zinc et l'aluminium, et c'est probablement par la formation temporaire de quelque combinaison analogue, soit à froid, soit à la température développée au moment de l'almagation, que sont explicables les observations suivantes. Les amalgames solides de sodium et de potassium renfermant 5 pour 100 de métal alcalin, par exemple, laissent un dépôt insoluble à la surface du mercure régénéré, lorsqu'on les traite par l'eau ou par les acides. Si l'on opère peu à peu, en évitant toute élévation notable de température, susceptible de déterminer une réduction de l'oxyde par l'hydrogène, on observe que le dépôt est formé par du bioxyde de mercure mélangé d'un peu de protoxyde, avec l'amalgame de potassium altéré par l'action de l'eau; tandis qu'il est constitué par du protoxyde de mercure, renfermant un peu de bioxyde, avec l'amalgame de sodium. Si l'attaque de l'almagame a lieu par l'acide chlorhydrique étendu, on obtient surtout du bichlorure dissous, avec le potassium; mais du protochlorure en suspension, avec le sodium. La présence de ces oxydes différents communique des nuances superficielles différentes aux deux amalgames, le premier étant jaunâtre, le second noirâtre.

Chimie et de Physique, 5e série, t. XXI, p. 199; 1880), a montré qu'il existe plusieurs états isomériques distincts d'oxyde magnétique, obtenus dans la réduction ménagée du peroxyde de fer et par divers autres artifices. Ces oxydes isomères se différencient par la facilité inégale avec laquelle ils sont attaqués par les acides et les autres agents chimiques. M. Moissan ayant bien voulu me remettre des échantillons de la variété la plus facilement attaquable, la seule que l'on puisse dissoudre dans les acides à basse température, j'en ai déterminé la chaleur de formation.

2. A cette fin, j'ai d'abord vérifié la composition du produit, en cherchant combien il fallait d'oxygène (fourni par le permanganate de potasse) :

1° Pour peroxyder le produit lui-même;

2° Pour le peroxyder, après réduction à l'état de protoxyde par le zinc.

J'ai trouvé, pour 100 parties d'oxyde magnétique sec [1] :

1er échantillon.	2e échantillon.	
3,49	3,34	O fixé (produit initial Fe^3O^4).
10,40	10,30	O fixé (produit réduit par Zn).

La théorie indique 3,45 et 10,35.

Le composé était donc bien l'oxyde Fe^3O^4.

Ce corps, maintenu vers 70° pendant quelques heures, absorbe déjà une dose sensible d'oxygène : 0,15 à 0,17 dans mes essais.

Cet oxyde ne se dissout pas immédiatement dans l'acide chlorhydrique étendu et froid; mais il se dissout assez vite dans l'acide concentré.

3. J'ai pris 5gr de l'oxyde magnétique précédent et je les ai introduits avec 25cc d'acide chlorhydrique concentré ($HCl + 4{,}08 H^2O^2$) dans une petite fiole, immergée au sein d'un calorimètre renfermant 500gr d'eau.

---

(1) Le produit, séché entre 60° et 70°, a perdu 0,2 seulement.

J'ai agité vivement, jusqu'à dissolution de l'oxyde dans l'acide concentré; puis j'ai brisé la fiole, de façon à mélanger la solution ferrosoferrique avec excès d'acide dans la totalité d'eau du calorimètre. La chaleur totale dégagée a été mesurée. D'autre part, je connaissais la chaleur dégagée par la réaction des oxydes de fer sur l'acide chlorhydrique étendu, à la même température :

FeO hydraté + HCl étendu, dégage...	+10,7
Fe^2O^3 hydraté + $3HCl$ étendu, dégage..	+17,1
Total.....	+27,8

J'ai vérifié expressément que la réaction d'un excès d'hydracide, dilué à l'avance dans les mêmes proportions exactes que l'acide de l'expérience ci-dessus, sur la solution du protochlorure et sur celle du perchlorure de fer, celles-ci étant prises d'ailleurs sous une dilution équivalente, dégage des quantités de chaleur négligeables.

Cela constaté, pour calculer la chaleur que dégagerait la dissolution de l'oxyde magnétique dans l'acide chlorhydrique étendu, il suffit de mesurer d'abord la chaleur totale dégagée par la dissolution de Fe^3O^4 dans l'hydracide concentré, dissolution suivie de la dilution de la liqueur : cette quantité est connue d'après l'expérience précédente; puis on mesure la chaleur dégagée par la dilution de la même quantité d'hydracide concentré, dans la même quantité d'eau, à la même température, et on retranche cette dernière quantité de la précédente. J'ai trouvé ainsi :

Fe^3O^4 anhydre + $4HCl$ étendu = $FeCl$ étendu
+ Fe^2Cl^3 étendu + $4HO$, dégage (moyenne
de trois essais)........................ $+23^{Cal},4$.

La différence entre ce chiffre et la somme des deux précédents, soit

$$+27,8-23,4=+4^{Cal},4,$$

exprime la chaleur dégagée par la combinaison des deux

oxydes de fer fondamentaux, pris à la température ordinaire et sous forme d'hydrates :

$$FeO \text{ hydraté} + Fe^2O^3 \text{ hydraté} = Fe^3O^4 \text{ anhydre}$$
(variété facilement attaquable) .... $+4^{Cal},4$.

La marche expérimentale qui vient d'être suivie a été préférée, après essai, à la marche qui consisterait à employer directement comme liqueur calorimétrique l'acide chlorhydrique concentré; parce que la chaleur de dilution, observée dans ce cas, serait vingt fois plus grande que dans le premier cas et, par suite, dix à douze fois aussi grande que la chaleur même dégagée dans la réaction de l'oxyde magnétique sur l'hydracide étendu : les limites d'erreur seraient dès lors bien plus considérables. Je dirai seulement, à titre de renseignement, que la dissolution de l'oxyde magnétique dans soixante fois son poids d'acide concentré, $HCl + 4,08 H^2O^2$, dégage pour Fe^3O^4 : $+ 21,0$.

4. On tire encore des nombres donnés plus haut :

$Fe^3 + O^4 = Fe^3O^4$, dégage...... $+ 134,5$ ou $+ 33,6 \times 4$.

On a d'ailleurs

$Fe + O + \text{eau} = FeO$ hydraté.. $+ 34,5$
$Fe^2 + O^3 + \text{eau} = Fe^2O^3$ hydraté. $+ 95,6$ ou $+ 31,9 \times 3$.

5. On peut faire une première application de ces chiffres à la réduction des oxydes de fer par l'hydrogène, et à la décomposition inverse du fer métallique par la vapeur d'eau. En effet, les chaleurs de formation des trois oxydes de fer ($+34,5$; $+33,6$; $+31,9$) à partir d'un même poids d'oxygène sont fort voisines de la chaleur de formation de l'eau solide ($+ 35,2 - A$, A étant la chaleur de solidification de l'hydrogène), celle-ci étant rapportée à des états semblables des composants et des composés.

Si l'on admet pour A un chiffre voisin de 2 à 4, ce qui est conforme aux analogies, on voit que l'hydrogène devra

ramener le peroxyde de fer à l'état d'oxyde magnétique, puis de protoxyde [1], et que le fer devra décomposer l'eau en sens inverse, en engendrant de l'oxyde magnétique et du protoxyde : toutes prévisions conformes à l'expérience.

Si l'on admet en outre un état de dissociation des oxydes de fer, tel que l'oxyde magnétique coexiste avec une certaine dose de protoxyde et de peroxyde, produits par sa dissociation, on rendra compte des phénomènes d'équilibre qui accompagnent ces deux réactions, phénomènes si bien étudiés par M. H. Sainte-Claire Deville (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXX, p. 1201, et LXXI, p. 30).

6. Toutefois il n'est pas possible de préciser complètement ces interprétations, dans l'état actuel de la Science, et de les étendre jusqu'à la réduction du fer métallique, parce que nous ne connaissons : ni les chaleurs d'hydratation du protoxyde (B) et du peroxyde de fer ; ni par conséquent la vraie chaleur de formation (+ 34,5 — B, pour le protoxyde) de ces oxydes anhydres ; ni les chaleurs de transformation des états facilement attaquables des trois oxydes de fer (protoxyde, peroxyde, oxyde magnétique) dans les trois états stables [2] et difficilement attaquables [probablement polymériques [3]] ; ni les chaleurs spécifiques de ces oxydes et de la vapeur d'eau elle-même entre 0° et 600°, chaleurs spécifiques qui font varier la chaleur

---

(1) *Voir* MOISSAN, *loco citato*, p. 201.

(2) *Voir* dans MOISSAN, *loco citato*, p. 222, les deux variétés d'oxyde magnétique qu'il appelle *allotropiques ;* et, p. 224, les deux protoxydes.

(3) Les différences entre les états multiples d'un même oxyde métallique, inégalement attaquables par les réactifs, étaient expliquées autrefois par le mot vague de *cohésion ;* mot auquel j'ai proposé, il y a bien des années, de substituer dans la plupart des cas la notion précise de la *polymérie*, c'est-à-dire celle de la combinaison de plusieurs molécules simples, avec dégagement de chaleur (voir *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 551).

mise en jeu dans les réactions ([1]). Il suffirait que vers le rouge la chaleur de formation du protoxyde anhydre (+ 34,5 — B à zéro) tombât au-dessous de celle de l'eau (+ 35,2 — A à zéro), dont elle est si voisine à la température ordinaire, pour que la réduction totale des oxydes de fer par l'hydrogène fût expliquée. Nous ignorons d'ailleurs également les tensions de dissociation, en vertu desquelles chaque oxyde se déshydrate, chaque oxyde se transforme en oxydes différents, chaque oxyde polymérisé tend à revenir à l'état non condensé, etc., tensions qui règlent les phénomènes d'équilibre entre le fer, l'hydrogène et les composés oxygénés de ces deux éléments.

C'est l'ignorance de ces diverses conditions régulatrices des phénomènes qui rend parfois si difficile la prévision de ce qui se passe à la température rouge : les principes généraux sont connus; mais les données manquent souvent pour pouvoir les appliquer avec rigueur.

7. Quoi qu'il en soit de ces vues théoriques, nous observerons, en terminant, que d'une part, étant acceptés les chiffres ci-dessus :

Fe combiné avec O dégage	....	+ 34,5
» avec $O^{1\frac{1}{3}}$ »	....	+ 44,8
» avec $O^{1\frac{1}{2}}$ »	....	+ 47,8

quantités de chaleurs croissantes avec la dose d'oxygène fixée sur un même poids de fer.

Mais l'accroissement n'est pas proportionnel au poids de

([1]) Soit, par exemple, la réaction : $3Fe + 4HO = Fe^3O^4 + 4H$O. En admettant les chaleurs spécifiques connues, et l'eau gazeuse, on a pour la somme des chaleurs spécifiques du premier membre 9,6 + 17,2 = 26,8; et pour celle du second membre 18,1 + 13,6 = 31,7, d'où il suit que la chaleur dégagée diminue de $0^{Cal},0049t$ pour une élévation de $t°$: soit — $3^{Cal},0$ pour 600°, variation suffisante pour renverser la réaction.

l'oxygène, car

O = 8gr, fixé sur le fer pour former le protoxyde (hydraté), dégage	+ 34,5
O = 8gr, fixé sur le protoxyde pour former l'oxyde magnétique, dégage	+ 31,0
O = 8gr, fixé sur l'oxyde magnétique pour former le peroxyde (hydraté), dégage	+ 17,8

On peut dire encore que

O fixé par le fer en formant le protoxyde (hydraté), dég.	+ 34,5
O fixé par le fer en formant l'oxyde magnétique	+ 33,6
O fixé par le fer en formant le peroxyde (hydraté)	+ 31,9

La chaleur dégagée va donc en décroissant, pour une même dose d'oxygène fixée, lorsqu'on passe du protoxyde à l'oxyde magnétique, puis au peroxyde; conformément à ce qui s'observe le plus souvent dans l'étude des composés formés en proportions multiples ([1]). Le travail accompli diminue, c'est-à-dire que l'affinité s'affaiblit, à mesure que la dose de l'oxygène fixé devient plus considérable.

Rappelons enfin que la formation de l'oxyde salin, par l'union du protoxyde et du peroxyde :

$$FeO + Fe^2O^3 = Fe^3O^4, \text{ dégage} \ldots\ldots \quad +4,4,$$

chiffre comparable à la chaleur dégagée dans la formation des sels des acides faibles.

SUR UN NOUVEL EUDIOMÈTRE;

Par M. J. RIBAN.

Les eudiomètres à mercure construits jusqu'à ce jour présentent des inconvénients qu'il est utile de signaler

([1]) *Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 346, 358, 363, 367, etc. *Voir* aussi *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXI, p. 388.

avant de décrire les appareils que j'emploie pour les faire disparaître.

L'eudiomètre de Gay-Lussac perfectionné est le plus employé toutes les fois que l'on veut transvaser et analyser le résidu d'une détonation. Il consiste en un tube de verre ou de cristal, à parois très épaisses ($0^m,01$ environ), fermé à l'une de ses extrémités; celle-ci est percée d'un trou donnant passage à une tige d'acier, parfois terminée en boule et fixée à l'aide de mastic de physicien. Un deuxième trou, foré perpendiculairement à une arête du cylindre, contient une autre tige assujettie de la même façon.

Cet appareil peut présenter de sérieux inconvénients dans les analyses exactes :

1° Il est très difficile d'obtenir un masticage parfait de ses pôles, surtout sur la face interne de l'eudiomètre; de là des cavités où le mercure, en vertu de la dépression mercurielle dans les intervalles étroits, ne peut pénétrer; de plus, les détonations répétées ébranlent les masticages et déterminent des fuites qui ne sont guère reconnues, dans une série d'analyses successives, que par le calcul de ces analyses perdues.

2° Si l'on veut, après détonation, effectuer le transvasement direct de l'eudiomètre dans une cloche divisée, il reste souvent, adhérentes aux pièces d'acier, volumineuses et oxydées, ou dans leurs défauts de masticage, des bulles de gaz qu'il est difficile et même impossible de transvaser.

3° La disposition des tiges d'acier rend très pénible et parfois incorrect l'emploi de la pipette d'Ettling ou de Doyère, le plus parfait des transvaseurs. Il est vrai que, dans ce cas, on a supprimé la pièce d'acier du sommet et placé les deux tiges côte à côte, perpendiculairement à une même arête du cylindre : on facilite ainsi l'usage de la pipette, mais on affaiblit considérablement le tube eudiométrique sans remédier à aucun des autres inconvénients précités.

4° Ces eudiomètres à parois si épaisses sont généralement mal recuits et trempés d'une façon dissymétrique, ce qui, joint à la perforation qu'on leur fait subir sur l'arête du tube (lieu du minimum de résistance), en fait des appareils relativement fragiles pour une aussi forte épaisseur. Ils sont, en outre, très lourds à manier.

M. Bunsen a évité, dans la construction de son eudiomètre, une partie de ces défauts, en prenant des tubes à parois plus minces et y scellant, sans masticage, perpendiculairement à deux arêtes opposées du cylindre, deux fils de platine; mais il faut dans ces tubes, affaiblis par ce mode de soudure et par la graduation, délayer les produits combustibles dans une masse considérable de gaz inerte atténuant l'explosion et continuer l'analyse du résidu dans l'eudiomètre même, procédé toujours fort long. Si l'on veut, d'autre part, raccourcir le tube de M. Bunsen pour l'affecter au transvasement du résidu après détonation, ce transvasement intégral devient impossible, car il existe entre les fils de platine et la calotte sphérique le long de laquelle ils rampent un intervalle étroit où restent adhérents une partie des gaz à transvaser. En outre, ces fils de platine sont aisément dérangés de leur position normale ou cassés dans le nettoyage assez délicat de ces appareils.

Le nouvel eudiomètre que je propose remédie à tous ces inconvénients. On le construit de la façon suivante :

On prend deux fils de platine courts et fins *ac* et *bd*

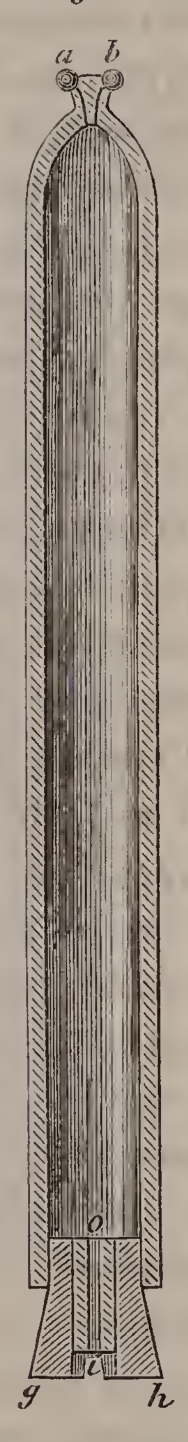
Fig. 1.



(*fig.* 1), que l'on boucle à l'une de leurs extrémités, ou mieux encore, pour éviter toute fragilité, que l'on présente quelques instants au dard d'un petit chalumeau oxyhy-

drique, ce qui les termine en sphères de $0^m,002$ environ de diamètre. Ces fils sont alors empâtés jusqu'à leur partie sphérique dans une petite masse de cristal fondue à la

Fig. 2.



lampe d'émailleur ; puis on use sur un plan la face *mn*, de telle sorte que l'on ait une surface plane où l'extrémité des fils de platine, usée en même temps que le verre, ne fasse plus aucune saillie; les fils sont distants de $0^m,001$ à $0^m,002$ de *c* en *d*, et de $0^m,005$ à $0^m,008$ de *a* en *b*. On soude

ensuite cette petite pièce à la lampe sur la calotte sphérique, ou mieux ogivale, d'un tube de cristal (*fig.* 2), fermé à un bout, de $2^{mm},5$ à $0^{m},003$ d'épaisseur. On a ainsi un eudiomètre dont les deux pôles, soudés dans le verre, viennent presque en un même point à fleur de sa paroi interne, qui est alors lisse en tous ses points, non déformée comme le sont les cloches à gaz ordinaires ou le fond d'un simple tube à essai; le tout est transparent.

Grâce à ces dispositions, le remplissage de l'eudiomètre et le transvasement des résidus gazeux s'effectue, soit à la main, soit à l'aide de la pipette Doyère, avec la plus grande perfection. Le nettoyage n'offre plus aucune difficulté; la rupture des fils n'est plus possible. La soudure de la petite pièce *abmn* (*fig.* 1), est faite au sommet du tube eudiométrique, c'est-à-dire au point du maximum de résistance; mais cela n'est point nécessaire, car cette pièce, au lieu d'affaiblir la paroi, augmente sa résistance; aussi l'on peut indifféremment la souder sur une arête du cylindre, comme on le voit *fig.* 3, ce qui m'a offert dans certains cas particuliers quelques avantages [1].

Le diamètre intérieur de ces eudiomètres est de $0^{m},015$ à $0^{m},018$, leur longueur de $0^{m},20$ à $0^{m},30$, leur capacité de 40^{cc} à 70^{cc}; elle est largement suffisante pour tous les cas.

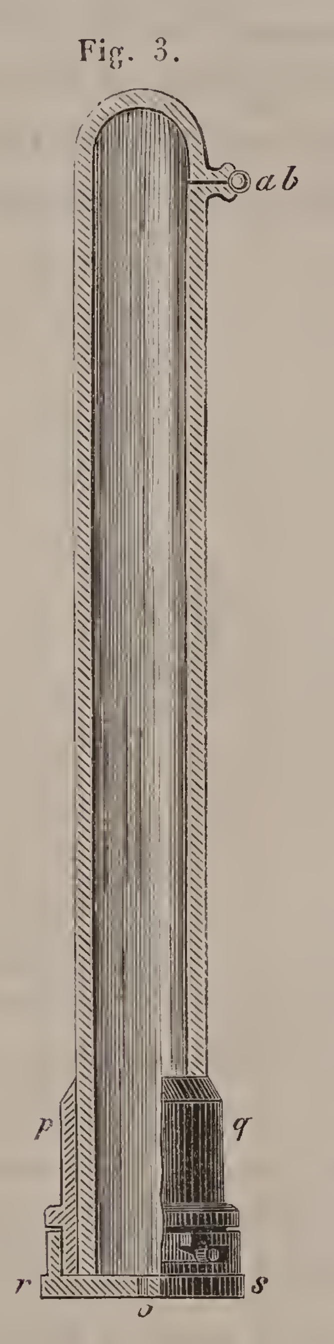
Leur épaisseur n'est que de $2^{mm},5$ à $0^{m},003$; ils sont, malgré cela, très résistants, ce qui tient à la grande élasticité du cristal et à cette circonstance que leur paroi n'est affaiblie en aucun de ses points. D'ailleurs, j'ai toujours le soin de saisir l'eudiomètre dans les mâchoires d'un support quelconque vers sa portion inférieure, de telle sorte que la partie supérieure, complètement libre, peut vibrer à son aise et symétriquement sous l'influence de la détonation.

---

[1] Dans la *fig.* 3, le second fil de platine et sa partie sphérique se trouvent dissimulés par celui du premier plan, car ces deux fils doivent être dans un même plan horizontal.

Je me sers depuis plus de deux ans des appareils que je viens de décrire; je puis donc en recommander l'emploi en toute confiance; je les ai soumis en outre à de rudes épreuves, qui donnent une idée de leur bonne résistance.

Fig. 3.

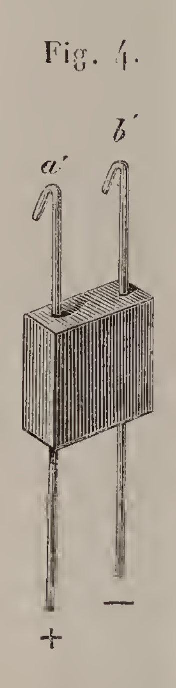


C'est ainsi que j'y fais détoner sans dommage : 1^{vol} d'éthylène avec 4^{vol} d'oxygène; 1^{vol} d'acétylène ou d'hydrure d'éthylène, gaz brisants, avec 4^{vol} à 5^{vol} d'oxygène seulement. Le premier de ces gaz exige théoriquement 3^{vol} d'oxygène pour sa combustion complète, le second et le troisième $2^{vol},5$ et $3^{vol},5$. Or, on recommande d'ordinaire de délayer ces divers gaz dans vingt à trente fois leur

volume d'oxygène pour atténuer les effets de l'explosion.

J'enflamme, comme c'est l'usage, les mélanges explosifs avec une petite bobine de $0^m,10$. Pour mettre aisément en contact les pôles de celle-ci avec les petites sphères qui terminent extérieurement les fils de l'eudiomètre, il suffit de faire traverser à ces pôles a', b', recourbés en crochets, un morceau de liège qui les maintient parallèles, comme cela est représenté *fig.* 4. On les accroche de la sorte simul-

Fig. 4.



tanément et sans tâtonner aux petites sphères, ce qui rend la manœuvre de la détonation plus rapide.

Un mot, en terminant, sur le mode de fermeture de ces eudiomètres. On peut obturer leur ouverture par un disque de liège recouvert de caoutchouc. Je préfère la fermer en y introduisant un bouchon de liège *gho* (*fig.* 2), ou mieux de caoutchouc un peu dur, percé d'un trou donnant passage à un bout de tube capillaire *oi*; le bouchon est un peu évidé sur sa face inférieure. On le mouille pour éliminer l'air adhérent avant de l'introduire sous le mercure, qui chasse à son tour la majeure partie de l'eau; on l'appuie fortement sur le fond de la cuve ou d'un mortier de porcelaine plein de mercure. Cette fermeture, fort simple, soulage les parois de l'eudiomètre, car elle permet, au mo-

ment de l'explosion, la sortie d'une petite quantité de mercure par le tube capillaire et l'évidement du bouchon, et sa rentrée lors de la contraction.

Enfin l'on peut adopter un mode de fermeture déjà connu, mais plus coûteux, consistant en deux pièces d'acier ou de fonte malléable, *pq*, *rs* (*fig*. 3). La première, *pq*, de forme cylindrique, est mastiquée sur le tube, *qui doit affleurer à sa partie inférieure ;* la seconde, constituée par un disque percé à son centre d'un trou *o* de $0^{m},001$ de diamètre, obture la première par un mouvement de baïonnette.

Les eudiomètres que je viens de décrire ont été construits, sur mes indications, par M. Alvergniat, avec son habileté bien connue.

Les diverses dispositions indiquées dans cette Note sont applicables à l'eudiomètre de M. Bunsen et rendent son usage plus commode pour ceux qui veulent se servir des méthodes de ce savant.

DU POUVOIR REFROIDISSANT DES GAZ ET DES VAPEURS;

PAR M. AIMÉ WITZ.

La théorie des moteurs à air chaud, à vapeur, à gaz et des machines frigorifiques restera incomplète aussi longtemps qu'on ne connaîtra pas la loi des échanges de chaleur qui interviennent entre le fluide gazeux et la paroi métallique des cylindres dans lesquels s'effectue le cycle : or, l'expérience seule peut résoudre ce problème, si admirablement préparé par la Théorie mécanique de la chaleur.

Poursuivant (1) mes recherches vers ce but, j'ai été con-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XV, p. 433-529, et t. XVIII, p. 208. — *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXXIX, p. 228.

duit à déterminer les pouvoirs refroidissants de l'air saturé d'humidité, du gaz d'éclairage, du gaz acide sulfureux et de la vapeur d'eau : ce sont des préoccupations de science appliquée qui ont présidé, on le voit, au choix des fluides mis en expérience.

Le pouvoir refroidissant des divers gaz a été étudié par Dulong et Petit; par la méthode que tout le monde connaît, ils ont démontré que la formule

$$np^c t^{1,233}$$

répond bien aux faits observés, n et c étant variables avec le gaz au milieu duquel le thermomètre se refroidit. Nous ne connaissons les résultats de leurs expériences que pour l'azote, l'acide carbonique, l'hydrogène et l'éthylène.

Cette étude a été reprise en 1871 par M. Narr [1]; dans l'intervalle des cinquante-trois années qui s'écoulèrent entre ces recherches, aucun autre travail n'avait été publié, que je sache. Opérant par une méthode qui ne diffère guère de celle de ses illustres devanciers, le physicien allemand assigne aux gaz des pouvoirs qui ne concordent pas bien cependant avec les chiffres produits par Dulong et Petit, ainsi qu'on peut en juger, du reste, par le Tableau suivant :

	Pouvoirs refroidissants.	
	Dulong et Petit.	Narr.
Air..............	1,00	1,00
Acide carbonique....	0,96	0,81
Hydrogène.........	3,45	5,51

Un beau travail de MM. Jamin et Richard [2] vint confirmer la loi énoncée par Dulong et Petit, et des expériences entièrement nouvelles conduisirent à assigner les mêmes pouvoirs refroidissants que ci-dessus à l'hydrogène et à l'acide carbonique.

---

(1) *Ueber die Erkaltung und Warmeleitung in Gasen* (*Poggendorff Ann.*, t. CXLIII, p. 123).

(2) *Mémoire sur le refroidissement des gaz* (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXXV, p. 103 et 453; 1872.

D'importantes recherches ont été entreprises encore par MM. Grove, Magnus, Tyndall et Kundt sur les pouvoirs absorbants et conducteurs des gaz. Le pouvoir refroidissant total en dépend assurément, car il est le produit de trois facteurs : rayonnement, conductibilité et convection, c'est-à-dire transport par les courants intérieurs. Mais, ainsi que je l'ai démontré [1], la majeure partie du calorique soustrait à la paroi par le gaz est emportée par la convection, la diathermansie et la conductibilité n'exerçant qu'une influence très faible et même inappréciable sur le phénomène général. Nous ne trouverons donc aucun résultat immédiatement applicable dans les remarquables travaux que je viens d'indiquer; mais la voie est tracée, et il n'y a rien à innover dans les méthodes.

J'ai opéré dans le même appareil qui m'a servi à déterminer les pouvoirs refroidissants de l'air aux pressions élevées [2]. C'est un cylindre de fonte dans l'axe duquel est soutenu un godet de fer d'un volume 400 fois moindre que celui de l'enceinte; on y verse 200^{gr} de mercure bouillant, et on en suit le refroidissement à l'aide d'un thermomètre sensible. Les temps sont relevés par un chronographe qui donne avec une grande précision le dixième de seconde; il se compose d'un manipulateur et d'un récepteur de Morse, dans le circuit desquels est intercalé un pendule interrupteur. La formule de Newton peut être employée correctement pour lier les temps aux excès et pour calculer les vitesses correspondantes.

Les vitesses de refroidissement de cet appareil thermométrique dans l'air sec, à 760^{mm} de pression, avaient été

---

(1) *Loc. cit.* (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XV, p. 492).
(2) *Loc. cit.*, t. XVIII, p. 211.

déterminées par de nombreuses expériences et trouvées égales à

0°,0298 pour un excès de 60°,
0°,0208 » 45°.

Ces chiffres pouvaient servir de base à l'étude comparative des divers gaz que nous allons entreprendre. Il m'a paru cependant nécessaire de conduire parallèlement deux séries d'expériences sur l'air sec et l'air saturé d'humidité, en donnant un soin tout particulier à la dessiccation.

Rien n'est plus difficile que de dessécher complètement l'atmosphère d'une enceinte; je suis même disposé à croire qu'il est impossible d'en éliminer absolument la vapeur d'eau. Si nous disposions, pour en déceler les moindres traces, d'un réactif aussi délicat que pour le sodium, nous en trouverions toujours et partout. Des expériences de MM. Kundt, Warburg et Grœtz ([1]) ont démontré, en effet, qu'un ballon de verre dans lequel le vide le plus complet a été fait par une pompe à mercure de Geissler, à 300°, contient encore des traces de vapeur d'eau, dont la présence se manifeste lentement et devient très sensible au bout de seize heures; cette vapeur est évidemment retenue dans l'enceinte par une adhésion à la paroi, qui persiste aux températures élevées. M. Chappuis a observé ([2]) la même adhésion entre le verre et le gaz ammoniac : une surface vitrée de $1^{mq},6752$ retient encore, à 100°, $0^{cc},8$ de ce gaz, et à 180° elle n'est pas entièrement dépouillée. Il est très regrettable que l'auteur de ce travail n'ait pas étendu ses recherches à la vapeur d'eau, qui certainement adhère plus énergiquement au verre, alors qu'elle reste plus longtemps à l'état liquide que le gaz

([1]) *Poggendorff Annalen*, t. CLVI, p. 177 (1877); et *Wiedemann Annalen*, t. XI, p. 913 (1880).

([2]) *Ueber die Verdichtung der Gase auf Glasoberflæchen* (*Wiedemann Annalen*, t. VIII, p. 1 et 671).

ammoniac. Quoi qu'il en soit, nous en savons assez pour concevoir les plus grands doutes sur l'efficacité des procédés de dessiccation employés d'ordinaire. En effet, que fait-on le plus généralement? Après avoir épuisé l'air de l'enceinte à une température de 100°, on y laisse rentrer de l'air sec, et l'on recommence cette opération un certain nombre de fois; Rudberg répétait le vide plus de 50 fois dans ses recherches sur la dilatation des gaz. En admettant même que l'appareil dessiccateur de l'air fût parfait, le résultat de ces nombreux épuisements est encore douteux : nous venons de le démontrer. Mais n'est-ce pas une autre illusion que de croire retenir toute la vapeur d'eau par quelques tubes en U, si on ne les renouvelle à tout moment? Et, du reste, M. Laspeyres vient de démontrer [1] que la vapeur d'eau de l'atmosphère se diffuse très rapidement dans l'air sec à travers le caoutchouc, le liège, le mastic et les graisses; dès lors, nous reconnaîtrons qu'il est extrêmement difficile, sinon impossible, de réaliser un air absolument sec.

Cependant M. Tyndall a pu démontrer l'absorption exercée sur les radiations calorifiques par l'air humide, en comparant l'air atmosphérique à un air desséché par des procédés sommaires, sans recourir même à la chaleur pour compléter l'action du vide, et il a cru reconnaître ainsi le pouvoir absorbant de la vapeur d'eau. Il est évident que le savant physisien anglais n'opérait que sur de l'air relativement sec. M'autorisant de son exemple, j'ai comparé l'air saturé à de l'air desséché dans les mêmes conditions, et j'ai admis qu'en faisant trois fois le vide dans mon cylindre et y laissant rentrer de l'air qui avait barboté dans l'acide sulfurique je remplissais l'enceinte d'air sec.

---

(1) *Notiz über die Dichtigkeit des Luftpumpenverschlusses gegen Wasserdampf* (*Wiedemann Annalen*, t. II, p. 478).

Cet exposé suffit pour dissiper toute équivoque. Mais nous pouvons définir mieux encore l'état de cet air appelé *sec* en déterminant son état hygrométrique. Or, me servant tour à tour d'un hygromètre à cheveu et de la méthode de Majocchi, perfectionnée par M. Renoux, j'ai reconnu que l'état hygrométrique de cet air est toujours supérieur à $\frac{6}{100}$, quelque soin qu'on prenne; si la paroi du récipient a été préalablement humectée, l'état hygrométrique peut atteindre $\frac{15}{100}$, et même $\frac{20}{100}$, surtout lorsque le vide et les rentrées d'air ont été effectués trop rapidement. Voilà de l'air que plus d'un physicien a pu croire sec.

En général, on ne peut donc guère espérer que l'état hygrométrique soit moindre que $\frac{1}{10}$, en travail courant, si l'on ne chauffe pas l'enceinte. Ce serait un obstacle sérieux à toute expérience rigoureuse s'il ne nous restait la ressource d'abaisser la teneur d'une atmosphère en vapeur d'eau en opérant à une température voisine de 0°. Dans ces conditions, le litre d'air contient moins que $0^{mgr},5$ de vapeur d'eau, soit environ $\frac{1}{10000}$ en poids : c'est une proportion moindre que d'acide carbonique.

L'état du gaz *sec* étant ainsi défini, nous pouvons passer à la discussion des résultats des expériences entreprises parallèlement sur l'air sec et saturé. M. Tyndall avait trouvé, dans les mêmes conditions, une absorption considérable des radiations calorifiques infra-rouges par l'air chargé de vapeur d'eau. Le pouvoir refroidissant de l'air humide augmentait-il dans les mêmes proportions? Les savantes controverses dont les travaux de M. Tyndall ont été l'objet donnaient un grand intérêt à la question.

A priori, il était difficile de prévoir une solution; cependant la faible influence du pouvoir diathermane sur le pouvoir refroidissant des gaz, démontrée par ailleurs, nous défendait de considérer un résultat négatif pour un insuccès, non plus que d'en déduire un argument pour ou contre MM. Tyndall, Buff, Magnus et autres.

Or, voici les résultats moyens de nos expériences :

			Excès.	
			60°.	45°.
1re série.	Air sec, à 760mm et	4°,5.	0,0285	0,0189
	Air saturé, à »	4°,5.	0,0241	0,0178
2e série.	Air sec, à »	11°,5.	0,0298	0,0207
	Air saturé, à »	12° ..	0,0243	0,0208

Pour 45° d'excès, la vitesse est la même, la légère différence que présentent ces chiffres devant être attribuée aux erreurs d'expériences qui ne sont pas susceptibles de donner une approximation supérieure au centième de degré. L'écart est un peu plus marqué à 60°; nous en découvrirons la cause par la suite de ces recherches. Quoi qu'il en soit, nous pouvons encore conclure à l'égalité des pouvoirs refroidissants de l'air sec et humide.

Ce résultat, qui ressort d'expériences directes, est indiscutable; j'ai cru nécessaire de le soumettre néanmoins à une contre-épreuve par une méthode indirecte, qui consiste à suivre le phénomène du refroidissement dans ses moindres détails, et à observer spécialement les variations de température du gaz de l'enceinte. A cet effet, l'enceinte dans laquelle le thermomètre se refroidit est reliée à un manomètre à eau très sensible, dont on lit les indications sur un tube incliné, de telle sorte qu'on puisse déterminer la pression au centième de millimètre de mercure. C'est un véritable thermomètre à air, d'une délicatesse extrême, que j'ai présenté ([1]) à l'Académie des Sciences, parce qu'il est susceptible de nombreuses applications; il m'a permis de suivre très facilement les modifications de l'état thermique du gaz. Au moment où le mercure bouillant tombe dans le godet de fer, la température de l'air s'élève brus-

([1]) *Sur un nouveau thermomètre à air* (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XCI, p. 164).

quement; la transmission est pour ainsi dire instantanée du mercure au gaz; ce dernier atteint bientôt une température maximum, suivie d'un état stationnaire, qu'il est de la plus haute importance de saisir très exactement; puis on constate une décroissance très lente et fort régulière.

MM. Jamin et Richard avaient déjà signalé cette différence qui existe entre la température de l'enceinte et celle du gaz; il y aurait lieu d'en tenir compte et d'introduire cette correction dans les résultats de Dulong et Petit et de MM. de la Provostaye et Desains, car les excès de température du thermomètre sont diminués de plus de 1°; les corrections relatives à la rentrée du mercure froid de la tige et aux variations de chaleur spécifique du mercure ont moins d'importance. Voici en effet les résultats moyens d'un grand nombre d'observations comparatives faites sur l'air sec et saturé :

	Air sec (Press. 752mm).	Air saturé (Press. 750mm).
Température de la paroi......	6,7	2,4
Température maximum du gaz.	7,9	3,4
Excès........................	1,2	1,0
Excès simultané du thermomètre sur la paroi...............	60,9	64,3

Ces chiffres, très voisins, nous révèlent une marche identique dans le phénomène du refroidissement, que l'air soit sec ou humide; nos conclusions précédentes se trouvent donc confirmées.

Mais l'observation simultanée des températures du thermomètre et du gaz qui remplit l'enceinte emprunte un intérêt particulier aux conditions diverses dans lesquelles ce même cylindre de fonte a déjà été utilisé; elle nous fournit des éléments de comparaison entre certaines expériences, fort différentes en principe, mais entre lesquelles nous allons découvrir une concordance remarquable. Qu'on égale en effet les quantités de chaleur cédées par

l'appareil thermométrique au gaz et par le gaz à la paroi du cylindre au moment où s'établit la température stationnaire, et nous en déduirons le pouvoir refroidissant de la paroi, valeur que j'ai déterminée précédemment par une méthode directe.

Le calcul est aisé; il se fait de la manière suivante.

Soit M le poids de l'appareil thermométrique réduit en eau; appelons θ l'excès de la température du thermomètre sur celle de la paroi, et ε l'excès stationnaire de la température du gaz sur cette même paroi. Le gaz sert de véhicule à la chaleur entre le thermomètre et la paroi; la permanence momentanée de son état thermique témoigne de l'égalité des gains et des pertes qu'il éprouve. Or, il emprunte à l'appareil thermométrique une quantité de chaleur égale à

$$-\mathrm{M}\frac{d\theta}{dx} = \mathrm{M}\,v,$$

appelant v la vitesse de refroidissement du thermomètre pour l'excès θ; il cède par contre à la paroi

$$-pc\frac{d\varepsilon}{dx} = pcv',$$

si nous représentons par p et c le poids du gaz et sa chaleur spécifique à volume constant, et par v' la vitesse de refroidissement du gaz pour l'excès ε. Il vient donc

$$\mathrm{M}v = pcv',$$

d'où

$$v' = \frac{\mathrm{M}}{pc}v.$$

Nous pouvons donc calculer la vitesse de refroidissement du gaz, ou en d'autres termes l'action de la paroi, en fonction de la vitesse v que nous venons d'observer.

M se compose de 200^{gr} de mercure renfermés dans un godet de fer de 58^{gr}, et du réservoir d'un thermomètre

formé de 3^{gr} de mercure et $0^{gr},9$ de verre; nous en déduisons

$$M = 0,203.0,033 + 0,058.0,109 + 0,0009.0,177$$
$$= 0,0132.$$

Le cylindre, de $0^{m},200$ de diamètre sur $0^{m},400$ de hauteur, cube $12^{lit},7553$, en tenant compte du volume des robinets; or, dans l'expérience citée, la température de l'air est égale à $7^{\circ},9$, et la pression à 752^{mm}, d'où

$$pc = 12,7553.0,001293\,\frac{752}{760}\,\frac{1}{1+\alpha.7^{\circ},9}\,0,17 = 0,00272.$$

Enfin, la vitesse de refroidissement de l'air sec est de $0^{\circ},0298$ pour 60°, suivant la formule

$$v = 0,000216.0,760^{0,45}.60^{1,233};$$

sous la pression de 752^{mm} et pour un excès de $60^{\circ},9$, nous aurons

$$v = 0,000216.0,752^{0,45}.60,9^{1,233} = 0,0301,$$

d'où

$$v' = \frac{0,0132}{0,00272}\,0,0301 = 0^{\circ},146.$$

Or, dans le même cylindre, la vitesse de refroidissement de l'air sec sous l'action de la paroi a été trouvée [1] égale à

$$(0,11 + 0,0016\,\varepsilon)\,\varepsilon = 0^{\circ},134.$$

J'ai cru devoir insister sur cette concordance, qui nous autorise à déduire le pouvoir de la paroi sur l'air saturé des dernières expériences que j'ai faites. Répétant les mêmes calculs, dans le détail desquels il serait fastidieux d'entrer, je trouve, pour la vitesse de l'air saturé pour 1° d'excès,

$$0^{\circ},116.$$

---

(1) *Loc. cit.* (*Annales de Chimie et de Physique*, t, XV, p. 487).

Dans les mêmes conditions, l'air sec nous donne

$$0^{\circ},1116.$$

L'air saturé a donc vraiment le même pouvoir refroidissant que l'air sec.

De nombreuses expériences tentées sur le gaz d'éclairage et l'acide sulfureux ont fourni les résultats suivants :

	Excès.	
	60°.	45°.
Gaz d'éclairage...........	0°,119	0°,063
Acide sulfureux	0°,021	0°,011

Le pouvoir refroidissant moyen du premier gaz est considérable par rapport à celui de l'air; il est de 3,48. L'acide sulfureux n'a au contraire qu'un pouvoir égal à 0,61.

Dulong et Petit avaient cru observer que la loi des excès était la même pour tous les fluides élastiques : les chiffres qui précèdent ne vérifient pas entièrement ce fait, et les vitesses paraissent croître un peu plus vite que la puissance 1,233 de l'excès. Il y aurait lieu d'entreprendre de nouvelles recherches dans le but de bien élucider ce point.

L'action de la paroi sur le gaz d'éclairage a pu être déterminée par la méthode indirecte, appliquée comme ci-dessus; je me contenterai d'indiquer les éléments du calcul :

Pression du gaz..................	$762^{mm},3$
Température de la paroi	3°,3
Température maximum du gaz.....	4°,3
Excès..........................	1°
Excès simultané du thermomètre sur la paroi....................	56°,4

En prenant pour base l'analyse du gaz de Paris faite par M. Hudelo [1], et prêtant au gaz une densité égale à

[1] *Traité de la chaleur*, par Péclet, 4e édition, t. I, p. 116.

0,4 et une chaleur spécifique égale à 0,370, nous trouvons

$$pc = 0,00246.$$

Calculant, d'autre part, v par une formule d'interpolation qui donne pour 56°,4 une valeur de 0°,110, nous trouvons

$$v' = \frac{0,0132}{0,00246} 0,110 = 0,590,$$

et le pouvoir du gaz par rapport à l'air ressort à

$$\frac{0,590}{0,1116} = 5,3.$$

Ce résultat n'est pas surprenant, car il est relatif à un gaz qui contient 50 pour 100 d'hydrogène en volume, et M. Narr a trouvé 5,51 en opérant sur ce gaz-métal.

Quelques expériences faites sur l'acide sulfureux à une pression de 1520^{mm} et à 16° ont donné les vitesses suivantes :

	Excès.	
	60°.	45°.
Acide sulfureux à 1520^{mm}.......	0°,036	0°,021

Le rapport moyen entre ces vitesses et celles que nous avions observées à 760^{mm} étant de 1,61, nous calculerons la valeur de l'exposant de la pression par la formule

$$\frac{\log 1,61}{\log 2},$$

et nous trouvons 0,67.

Mais il est un fluide pour lequel ces recherches présentaient un intérêt tout particulier : je veux dire la vapeur d'eau à 100°, dans les conditions les plus ordinaires de son emploi. Les opérations à une température élevée offraient des difficultés spéciales qui ont dû être surmontées : il s'agissait en effet de déterminer à nouveau la vitesse de refroidissement du thermomètre due au rayonnement seul et à la conductibilité par le support du godet. Cette expé-

rience avait été faite au début de ces recherches pour les basses températures, d'après le procédé de Dulong et Petit, ainsi qu'il est dit dans mon précédent travail; mais à 100° la chaleur perdue de ce chef était plus considérable, et il était impossible de passer de cette première valeur à une autre par le calcul. Il fallait une expérience nouvelle.

Voici comment il fut procédé à cette détermination : pour éviter toute application hasardée de la loi du refroidissement, on opéra sur de l'air saturé d'humidité, maintenu sous pression de 90mm dans une enceinte à 100° qui communiquait avec une autre enceinte pleine d'eau à 15°. Les résultats acquis précédemment sont évidemment applicables à cette atmosphère gazeuse, et nous observons par différence les effets du rayonnement et de la conductibilité de l'appareil thermométrique à 100°. Les vitesses dues au contact du gaz ayant été calculées par la formule

$$np^c t^{1,233} = 0,000216 \cdot 0,090^{0,45} t^{1,233},$$

nous avons pu dresser le Tableau suivant :

	Excès.			
	45°.	38°.	22°, 5.	19°.
Vitesse totale observée...........	0°,1066	0°,0767	0°,0377	0°,0306
Vitesse par contact calculée.......	0,0063	0,0052	0,0027	0,0022
Différence......	0,1003	0,0715	0,0350	0,0284

Cette différence représente l'effet du rayonnement à 100° et de la conductibilité : elle est à retrancher de la vitesse totale observée dans la vapeur à 100°. Ainsi ont été obtenues les vitesses vraies qui suivent :

	Excès.			
	45°.	38°.	22°, 5.	19°.
Vitesses dans la vapeur d'eau....	0°,0300	0°,0227	0°,0168	0°,0127

Nous voyons que la vapeur d'eau à 100° a un pouvoir refroidissant plus considérable que l'air à 15°. Ce résultat

présente à lui seul une grande importance, car un certain nombre de physiciens, s'illusionnant sur la diathermansie et la mauvaise conductibilité des gaz, n'admettaient pas qu'un phénomène de refroidissement ou de réchauffement de quelque importance puisse avoir lieu dans un cylindre de machine à vapeur sous l'action de la paroi. Sans être obligés de recourir à des condensations ou des vaporisations partielles, nous devons donc reconnaître l'efficacité des enveloppes chaudes, et la preuve que j'ai donnée ailleurs, de l'impossibilité d'observer un changement d'état de l'air, suivant une ligne adiabatique, s'applique *a fortiori* à la vapeur d'eau à 100°.

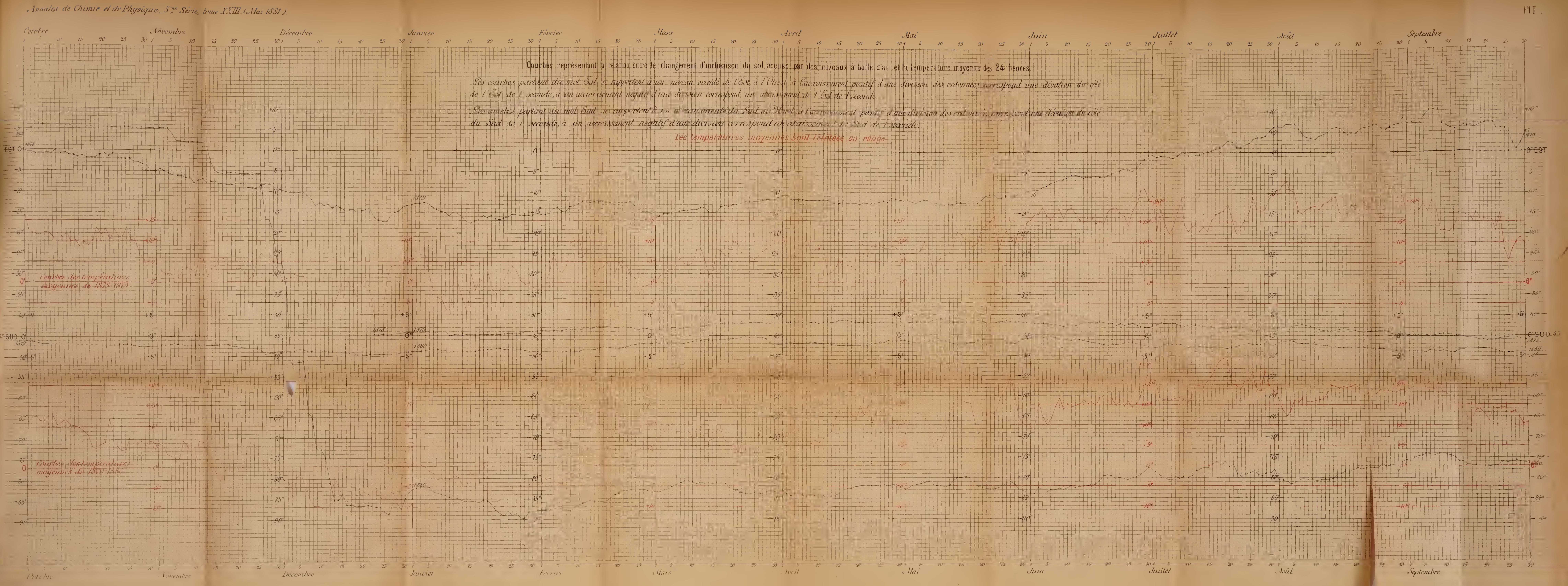
Un autre résultat, qui intéresse davantage la Physique pure, ressort des chiffres qui précèdent. Nous avons

$$\frac{v_{45}}{v_{22,5}} = 1,78 \quad \text{et} \quad \frac{v_{38}}{v_{19}} = 1,78,$$

d'où nous déduisons l'exposant de t dans la formule qui exprime l'influence du contact; il vient

$$\frac{\log 1,78}{\log 2} = 0,83.$$

Les écarts observés déjà pour l'acide sulfureux et le gaz d'éclairage seraient donc confirmés, et nous serions amenés à conclure de ces expériences que la loi des excès formulée par Dulong et Petit ne se vérifie pas identiquement pour tous les gaz; toutefois, il conviendrait de réunir un plus grand nombre d'observations à l'appui de cette thèse. Contentons-nous de faire remarquer que la faible différence que présentent les vitesses de refroidissement dans l'air sec et saturé pour un excès de 60° concorde parfaitement avec les résultats que nous avons observés en étudiant directement l'action de la vapeur d'eau.


Courbes représentant la relation entre le changement d'inclinaison du sol accusé par des niveaux à bulle d'air et la température moyenne des 24 heures.
Les courbes partant du mot Est se rapportent à un niveau orienté de l'Est à l'Ouest, à l'accroissement positif d'une division des ordonnées correspond une élévation du côté de l'Est de 1 seconde, à un accroissement négatif d'une division correspond un abaissement de l'Est de 1 seconde.
Les courbes partant du mot Sud se rapportent à un ... orienté du Sud au Nord ... du Sud de 1 seconde, à un accroissement négatif d'une division correspond un ... de 1 seconde.
Les températures moyennes sont teintées en rouge.
Octobre
Novembre
Décembre
Janvier
Février
Mars
Avril
Mai
Juin
Juillet
Août
Septembre
EST 0
SUD 0
Courbes des températures moyennes de 1878-1879
Courbes des températures moyennes de 1879-1880
1878
1879
1880
0 EST
0 SUD

Recherches sur l'influence exercée par l'isomérie des alcools et des acides sur la formation des éthers composés, par M. N. Menschutkin.

Éthérification des acides monobasiques $C^n H^{2n} O^2$ (Systèmes isobutyliques)

5 10 20 50 100 150

80 70 60 50 40 30 20 10

VIII IX VI V IV III II X I

Acides primaires

I Ac. formique
II Ac. acétique
III Ac. propionique
IV Ac. butyrique normal
V Ac. capronique normal
VI Ac. caprylique normal

Acides secondaires

VII Ac. isobutyrique
VIII Ac. valérianique secondaire

Acides tertiaires

IX Ac. triméthylacétique
X Ac. capronique tertiaire

NOUVELLES RECHERCHES SUR LA MESURE DE LA CHALEUR DE FORMATION DES COMPOSÉS ORGANIQUES;

PAR M. BERTHELOT.

INTRODUCTION.

1. La formation et les métamorphoses des composés organiques ont été surtout définies, jusqu'à ces dernières années, par la connaissance des poids relatifs des matières réagissantes; mais la mesure des travaux accomplis pendant les réactions n'avait jamais été tentée avant 1865. La nature et la grandeur de ces travaux jouent cependant un rôle fondamental dans les conditions qui déterminent les transformations chimiques, aussi bien dans les vases de nos laboratoires que dans les organes des êtres vivants. Étant admis que la chaleur dégagée dans les réactions mesure la somme des travaux moléculaires, j'ai montré, il y a seize ans, que cette chaleur pouvait être calculée, en tirant parti des chaleurs de combustion des composés organiques, telles qu'elles avaient été obtenues par Dulong, par MM. Favre et Silbermann, Andrews et divers autres savants, dans de longues et importantes séries de déterminations numériques. Cette conséquence nouvelle et inaperçue jusque-là de leurs expériences a été développée dans un Mémoire publié par le présent Recueil (4e série, t. VI, p. 329 à 442) : l'étude générale des relations thermiques entre les corps isomères (1), celle des réactions d'oxydation (2) et plus tard celle des réactions d'hydrogé-

(1) J'avais déjà traité ce sujet spécial dans une *Leçon sur l'isomérie* professée devant la Société chimique le 27 avril 1863 (publiée chez Hachette), p. 15, 33, 98, 117, 138.

(2) *Voir* aussi, sur les actions oxydantes du bioxyde de manganèse et de

nation (¹), l'examen de la formation des carbures d'hydrogène (²), des alcools, des aldéhydes, des acides, des éthers, des amides, enfin les applications de ces résultats à la chaleur animale, s'y trouvent exposés.

Les principes généraux sur lesquels reposent ces recherches ont été acceptés presque aussitôt par tous les savants compétents; ils ont servi de base aux déductions ultérieures des chimistes et des physiologistes.

Mais, si les principes généraux ne paraissent donner lieu à aucun doute, il n'en est pas nécessairement de même des conséquences particulières, celles-ci étant subordonnées à l'exactitude des valeurs numériques dont elles sont tirées. Or, toute détermination numérique, si précise qu'elle soit, comporte des limites d'erreur, qui dépendent à la fois des méthodes en général et du soin personnel des opérateurs.

2. *De la mesure des chaleurs de combustion.* — Examinons sous ce rapport la méthode fondée sur la mesure des chaleurs de combustion. Une telle mesure a été accomplie jusqu'ici en brûlant les composés organiques dans de petites chambres, contenues au sein d'un calorimètre; on y fait arriver d'une part un courant d'oxygène, d'autre part un courant du gaz combustible; ou bien, lorsque le combustible est liquide, on le place dans une petite lampe que l'on plonge tout allumée dans la chambre remplie d'oxygène. Tels sont les procédés employés à l'origine par Laplace et Lavoisier, puis par Dulong, Hess et Despretz,

---

permanganate de potasse dans des milieux neutres, acides ou alcalins, *Annales de Chimie et de Physique*, 4ᵉ série, t. XV, p. 401-413; 1868.

(¹) *Voir* spécialement *Annales de Chimie et de Physique*, 4ᵉ série, t. XX, p. 443 à 459 (acide iodhydrique); 1870.

(²) *Voir* aussi *Théorie des corps pyrogénés* (même Recueil, 4ᵉ série, t. IX, p. 472, 480; 1866). — *Sur quelques conditions thermochimiques qui déterminent les réactions pyrogénées* (même Recueil, 4ᵉ série, t. XII, p. 94 à 97; 1867).

par Favre et Silbermann, M. Andrews, M. Grassi, et dans ces derniers temps par moi-même [1], par M. Thomsen et par M. Louguinine. Enfin, dans certains cas, quelques auteurs ont cru pouvoir déterminer les chaleurs de combustion des composés fixes ou peu volatils, en les mêlant avec du chlorate de potasse, par un procédé qui rappelle l'ancienne méthode d'analyse organique de Gay-Lussac et Thenard.

3. *Causes d'erreur dans les procédés actuels.* — Tous ces procédés comportent malheureusement des causes d'erreur nombreuses et importantes. Commençons par les *combustions exécutées à l'aide de l'oxygène libre.*

Durée des combustions. — Au point de vue calorimétrique pur, on doit observer que les combustions ainsi opérées ne sont pas instantanées; elles durent un temps très notable, dix à quinze minutes en général; par suite, elles comportent des corrections très notables pour le refroidissement des appareils. Ces corrections ont été faites par les divers opérateurs à l'aide de méthodes très différentes et qui conduisent à des valeurs sensiblement inégales. Je ne reviendrai pas ici sur ces méthodes, que j'ai exposées et discutées en détail dans mon *Essai de Mécanique chimique* (t. I, p. 197 à 217); je me bornerai à dire que leur application laisse toujours quelque doute dans l'esprit de l'expérimentateur consciencieux.

Caractère incomplet des combustions. — Ce n'est pas tout; les erreurs dues au procédé chimique employé sont plus grandes encore. En effet, dans les combustions ainsi dirigées, il n'arrive presque jamais que l'hydrogène soit entièrement changé en eau, et le carbone en acide carbonique.

---

[1] *Voir* mes appareils dans l'*Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 240; ils comportent un perfectionnement notable, dû à l'emploi d'une chambre de verre, plus légère et plus facile à adapter pour les divers cas.

D'ordinaire, une portion de ces deux éléments n'éprouve qu'une combustion incomplète et se dégage tantôt sous forme libre, tantôt sous forme d'oxyde de carbone, de gaz des marais, voire même de la vapeur intacte du corps primitif (benzine par exemple). Cette combustion incomplète, inaperçue à l'origine, avait donné lieu à des erreurs considérables dans le calcul de la chaleur de combustion du carbone et des composés hydrocarbonés; le nombre obtenu était trop faible, lorsqu'on le calculait d'après le poids initial de la matière brûlée; tandis qu'il était trop fort, si on le calculait d'après le poids final de l'acide carbonique.

Aujourd'hui, pour y porter remède, on dirige ordinairement les gaz de la combustion (privés au préalable d'eau et d'acide carbonique) à travers une colonne d'oxyde de cuivre, chauffée au rouge, et l'on pèse l'acide carbonique et l'eau de nouvelle formation. Mais ce procédé augmente beaucoup la complication des appareils et la fatigue de l'opérateur : double condition défavorable à la précision des mesures. En outre, la correction correspondant à la portion de matière incomplètement brûlée ne peut pas être calculée par ce procédé avec une certitude complète, parce que la nature même des produits sortis de la chambre à combustion n'est pas exactement connue. Suivant que l'on suppose ces produits constitués par de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, ou par du gaz des marais, par d'autres corps pyrogénés, ou bien par la vapeur du corps initial, ou par un mélange de ces diverses substances, ce qui est le plus vraisemblable, on est conduit à des corrections très sensiblement différentes. On trouvera également sur ce point des détails circonstanciés dans l'Ouvrage précité (t. I, p. 244, 245).

4. *Limites d'erreur des procédés actuels.* — Il n'est pas facile d'évaluer *a priori* les limites d'erreur que comportent ces diverses corrections, dues à la fois à une con-

dition physique, la longue durée des expériences, et à une condition chimique, le caractère incomplet des combustions. On peut cependant en prendre quelque idée, à l'aide de la comparaison des chiffres obtenus par de bons expérimentateurs, opérant sur les mêmes corps : j'entends des corps d'une pureté reconnue et facile à vérifier; car les écarts sont plus notables pour les corps dont la pureté laisse des doutes et n'a pu être obtenue au même degré par les divers observateurs. Je citerai seulement les exemples suivants :

I. *Oxyde de carbone* ($C^2O^2 = 28^{gr}$). — La combustion de ce gaz donne :

D'après Dulong..................	+ 73,75
D'après Favre et Silbermann..	+ 67,28
D'après Grassi..	+ 66,02
D'après Andrews	+ 68,07
D'après M. Thomsen (1872)........	+ 66,81

J'ai obtenu moi-même en 1878, par la combustion ordinaire (1),

+ 68,17,

et récemment, par détonation, + 68,28.

M. Thomsen, ayant répété ses expériences dans ces derniers mois, a donné à son tour + 68,37, nombre concordant avec celui que j'avais publié plusieurs années auparavant.

On voit que le dernier auteur, dont l'habileté est reconnue, a varié dans ses résultats de 66,8 à 68,4; c'est-à-dire de près de deux centièmes et demi, son premier résultat étant entaché d'une erreur de cette grandeur.

Ces variations considérables résultent simplement de

(1) J'ai obtenu encore par voie humide, l'acide formique servant d'intermédiaire : + 68,5 (1875) (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. V, p. 316).

la difficulté de brûler l'oxyde de carbone : car il n'y a pas ici de produits secondaires.

II. *Gaz des marais* ($C^2H^4 = 16^{gr}$).

D'après Dulong....................	+ 210,96
D'après Favre et Silbermann.......	+ 209,01
D'après Andrews...................	+ 209,73
D'après Berthelot (par détonation)...	+ 213,5

M. Thomsen a publié peu de jours après moi, par combustion ordinaire :

+ 213,5.

Les variations extrêmes s'élèvent à deux centièmes; soit un centième environ par rapport à la moyenne.

III. *Gaz oléfiant* ($C^4H^4 = 28^{gr}$). — Par combustion ordinaire :

D'après Dulong....................	+ 336,8
D'après Favre et Silbermann.......	+ 332,0
D'après Andrews...................	+ 334,4
D'après Thomsen...................	+ 334,8
D'après Berthelot (1878)..........	+ 334,5

Enfin j'ai trouvé récemment par détonation, méthode bien plus correcte que la combustion ordinaire :

+ 341,4.

Les écarts extrêmes sont encore de deux centièmes.

IV. *Alcool* ($C^4H^6O^2 = 46^{gr}$).

D'après Dulong....................	+ 317,8
D'après Favre et Silbermann.......	+ 330,5
D'après Andrews...................	+ 315,0
Moyenne....	+ 321,1

On voit par ces nombres que la chaleur de combustion de l'alcool a varié, suivant les auteurs, de cinq centièmes, l'écart par rapport à la moyenne s'élevant à trois centièmes.

On voit encore que le calcul de la chaleur de formation de l'alcool, au moyen de l'eau et du gaz oléfiant,

$$C^4H^4 + H^2O^2 \text{ liquide} = C^4H^6O^2 \text{ liquide},$$

quantité facile à déduire en principe des chaleurs de combustion, varie en fait

de 336,8 — 317,8 = + 19,0 (d'après Dulong)
à 334,4 — 315,0 = + 19,4 (d'après Andrews)
et à 332,0 — 330,5 = + 1,5 (d'après Favre et Silbermann).

Or j'ai mesuré moi-même, par voie humide [1], et sans recourir aux chaleurs de combustion, la chaleur dégagée par la transformation du gaz oléfiant en alcool ; j'ai trouvé :

$C^4H^4 + H^2O^2$ liquide $= C^4H^6O^2$ liquide, dégage...... + 16,9

valeur qui doit être regardée comme plus exacte que les précédentes.

Je déduis de ce chiffre et de la chaleur de combustion de l'éthylène, obtenue également par moi-même dans ces derniers temps, la chaleur de combustion de l'alcool, soit

$$+ 341,4 - 16,9 = + 324,5:$$

nombre qui ne s'écarte pas de plus d'un centième de la moyenne des mesures directes.

Ces indications, qu'il me paraît superflu de multiplier, montrent quelles limites d'erreur comportent les mesures de chaleur de combustion.

Je ne pense pas que l'exactitude calorimétrique d'une expérience isolée de combustion, même faite avec les plus grands soins, puisse surpasser un demi-centième de la valeur totale, dans la mesure calorimétrique proprement dite. Les causes d'erreur dues au caractère incomplet des combustions atteignent certainement la même limite, c'est-

[1] Ce Recueil, 5e série, t. IX, p. 328 ; 1876.

à-dire qu'elles doublent l'erreur probable. Quant aux erreurs dues à la purification imparfaite des liquides organiques, l'étendue en est bien plus considérable; mais j'en écarte pour le moment l'influence.

Il résulte de là que la limite d'erreur des chiffres obtenus par la combustion ordinaire d'un corps très pur, au moyen de l'oxygène libre, approche d'un centième dans les expériences des opérateurs les plus habiles. Toute affirmation d'une certitude plus grande repose, je crois, sur une pure illusion.

5. *Combustions par le chlorate de potasse.* — Les erreurs sont beaucoup plus considérables dans les combustions faites au moyen du chlorate de potasse; combustions spécialement applicables aux substances fixes. Il en est ainsi, tant à cause des limites d'erreur propres à la chaleur même de formation de cet agent oxydant, qui doit être déduite des résultats, qu'en raison de l'état final, toujours imparfaitement défini, des produits d'une telle combustion, produits plus nombreux que ceux des combustions opérées par l'oxygène libre. Sans insister sur l'oxydation incomplète de la matière elle-même, il suffira de dire qu'il est nécessaire d'employer dans les essais un excès notable de chlorate de potasse, lequel ne se change pas toujours entièrement en chlorure de potassium, le résidu devant être apprécié par des mesures spéciales, dont l'erreur propre intervient à son tour; le chlorure formé peut d'ailleurs éprouver lui-même quelque décomposition partielle sous les influences simultanées de l'eau et de l'acide carbonique, au moment même de la combustion.

En outre, l'inflammation d'un mélange de matière organique et de chlorate de potasse exige le concours d'une quantité, tantôt petite, tantôt considérable, de substance combustible auxiliaire, jouant le rôle d'amorce et entraînant une correction spéciale, etc., etc.

Du concours de ces diverses conditions, résultent des

causes d'erreur, parfois énormes, ainsi qu'on peut s'en assurer par les chiffres publiés dans ces derniers temps par certains auteurs. Le seul expérimentateur qui ait réussi à manier cette méthode difficile avec quelque exactitude est M. Rechenberg [1].

Quel que soit le mérite de ses expériences, il n'en est pas moins vrai que la précision des résultats, obtenus à grand'peine et avec beaucoup de soin, demeure, à mon avis, fort éloignée de celle des chaleurs de combustion réalisées avec l'oxygène libre.

6. *Application des chaleurs de combustion au calcul des chaleurs de formation : limites d'erreur.* — En raison de ces circonstances, les chaleurs de combustion ne doivent être employées qu'avec certaines réserves dans l'évaluation des chaleurs de formation des composés organiques, soit au moyen des éléments libres, soit au moyen des autres composés. En général, je ne pense pas qu'il soit possible d'accorder quelque probabilité aux déductions calculées d'après des différences voisines du centième des chaleurs de combustion des corps comparés, ni surtout d'après les différences inférieures à cette valeur. Ce n'est que lorsque les différences sont notablement plus grandes qu'il est permis d'en tirer des conclusions certaines. Dans les cas mêmes où ces différences surpassent la limite précédente, il ne faut jamais perdre de vue que leur limite propre d'erreur est déterminée, non par leur valeur absolue, mais par celle des combustions elles-mêmes : de tels chiffres, dont la probabilité est fort inégale, ne peuvent guère être combinés ensemble de façon à parvenir à des constantes numériques, à l'aide de systèmes d'équations à plusieurs inconnues, multipliées chacune par des coefficients plus ou moins élevés. Ce genre de calculs est facile à ima-

---

[1] *Journal für praktische Chemie*, N. F., t. XIX, p. 115 (le procédé même est dû à M. Stohmann), et t. XXII, p. 1.

giner; mais les résultats en sont le plus souvent illusoires.

Ce qui concourt plus particulièrement à donner un caractère illusoire à de tels calculs, c'est que la valeur absolue de l'erreur probable croît avec l'équivalent des corps : par exemple, les chaleurs de combustion de l'alcool, de l'éthylène, de l'acétylène, de l'hydrure d'éthylène, etc., sont comprises entre 300^{Cal} et 400^{Cal} : ce qui donne une erreur probable de 3^{Cal} à 4^{Cal}. D'autre part, la chaleur de combustion de la benzine, du diallyle et des corps analogues est comprise entre 770^{Cal} et 900^{Cal} : ce qui fournit une erreur probable double ou triple. La chaleur de combustion du sucre de cannes et du sucre de lait, voisine de 1400^{Cal}, comporte des erreurs voisines de 14^{Cal}; la chaleur de combustion de l'acide stéarique est double, ce qui double l'erreur probable. Les chaleurs de formation des corps organiques, calculées d'après cette méthode, comportent donc, je le répète, une erreur croissante avec leur équivalent même. Donnons quelques preuves plus spéciales de ces incertitudes.

Ainsi j'ai montré plus haut que la chaleur de formation de l'alcool, au moyen du gaz oléfiant et de l'eau tirée des chaleurs de combustion, varie de + 1,5 à + 19,4, suivant les auteurs; tandis que le nombre réel obtenu par les expériences de la voie humide est + 16,9.

Je citerai encore à cet égard l'exemple suivant. On peut calculer la chaleur de formation des éthers formés par les acides organiques, d'après les chaleurs de combustion observées par MM. Favre et Silbermann. On trouve ainsi que cette chaleur est fort voisine de la somme de celles de l'acide et de l'alcool générateurs, comme j'en faisais la remarque dès 1856 [1] : ce qui prouve que la formation même d'un éther organique donne lieu à des phénomènes

[1] *Sur quelques propriétés physiques des corps conjugués* (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVIII, p. 341).

calorifiques peu marqués. En serrant de plus près ces rapprochements, on reconnaît même que la chaleur de combustion de tous les éthers observés est un peu plus grande que la somme des chaleurs de combustion [1] des générateurs.

J'en avais conclu qu'il y a absorption de chaleur dans la formation des éthers organiques : conclusion que j'ai vérifiée depuis par des méthodes plus précises [2]. Mais la valeur numérique véritable qui représente cette absorption est fort différente de celle qui résulterait des chaleurs de combustion. Elle est voisine de -2^{Cal} pour tous les éthers dont j'ai étudié la formation par les méthodes de double décomposition, méthodes plus directes et plus sûres; tandis que les chaleurs de combustion conduiraient à évaluer la chaleur absorbée dans la formation de l'éther acétique à $-23,0$; dans celle de l'éther méthylacétique à $-15,0$, etc., toutes valeurs beaucoup trop fortes, parce qu'elles sont grossies des erreurs d'expérience; lesquelles s'élèvent à deux centièmes environ de la somme des nombres comparés.

7. *Emploi des méthodes directes.* — C'est en raison de ces écarts des chaleurs de combustion que je me suis efforcé d'instituer des méthodes plus directes pour transformer les composés organiques les uns dans les autres par voie humide et dans des conditions où les quantités mesurées réellement sont de l'ordre de grandeur des chiffres que l'on en déduit ensuite pour les chaleurs de formation. Ces expériences sont d'ailleurs plus faciles à exécuter, au point de vue calorimétrique; mais elles exigent une étude préalable et une discussion spéciale de la réaction, ainsi que des vérifications attentives; afin de s'assurer si la réaction s'effectue réellement dans le

---

(1) Même Recueil, 4e série, t. VI, p. 417; 1865.
(2) Même Recueil, 5e série, t. IX, p. 338.

calorimètre et à la température ordinaire, telle qu'on la suppose dans le calcul, c'est-à-dire la transformation est unique, totale et accomplie dans un temps très court : conditions qui font souvent défaut dans les réactions ordinaires de la Chimie organique. En effet, les équations inscrites dans les Traités élémentaires et dans les Cours représentent seulement des métamorphoses partielles et accomplies à haute température, dans la plupart des cas.

Cependant les conditions rigoureuses qui viennent d'être définies peuvent être observées et vérifiées dans un certain nombre de circonstances. C'est ainsi que j'ai pu étudier :

La formation thermique des acides anhydres et des chlorures acides (1);

Celle des composés nitrés et des éthers nitriques, tels que la nitroglycérine et la poudre-coton (2);

Celle des acides conjugués engendrés par l'acide sulfurique et les divers alcools (3) et carbures d'hydrogène (4);

La formation thermique des alcools éthylique et isopropylique, au moyen des carbures d'hydrogène (5);

Celle des éthers d'hydracides, au moyen des carbures (6);

Celle de l'éther ordinaire, au moyen de l'alcool (7);

Celle des acides acétique et propionique, au moyen des aldéhydes correspondants (8);

---

(1) En commun avec M. Louguinine (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. VI, p. 289, et t. XII, p. 529).

(2) Même Recueil, 5e série, t. IX, p. 316.

(3) *Ibid.*, t. IX, p. 307.

(4) *Ibid.*, t. IX, p. 297.

(5) *Ibid.*, t. IX, p. 328.

(6) *Ibid.*, t. IX, p. 292 et 346.

(7) *Ibid.*, t. IX, p. 332.

(8) *Ibid.*, 5e série, t. X, p. 369; t. IX, p. 174; et le présent Volume, p. 200.

Celle de l'hydrate de chloral [1];

L'oxydation complète des acides formique [2] et oxalique [3];

La formation des éthers acétiques et oxaliques, au moyen des alcools et des acides correspondants [4];

La formation des nitriles, des amides [5] et celles des composés cyaniques [6];

La production des carbures polymères [7];

Les réactions parallèles des composés métamères [8];

L'étude de l'isomérie symétrique et de la formation de l'acide paratartrique, au moyen des acides tartriques droit et gauche [9], etc., etc.

Je pense que cet ordre de méthodes devra être substitué à la mesure des chaleurs de combustion, toutes les fois qu'on le pourra, et particulièrement lorsqu'il s'agit de l'étude de composés à équivalent élevé et tels que leur chaleur de combustion surpasse 500^{Cal} ou 600^{Cal}. Une connaissance suffisante de la Chimie organique suffira presque toujours pour découvrir des réactions utilisables dans le calorimètre et qui permettront de former de proche en proche tous les composés, dans des conditions telles que chaque formation soit déterminée directement en elle-même: cela avec une limite d'erreur bien plus faible que

(1) Même Recueil, t. XII, p. 536.

(2) *Ibid.*, t. V, p. 290.

(3) *Ibid*, t. V, p. 297.

(4) *Ibid.*, t. IX, p. 338.

(5) *Ibid.*, t. IX, p. 348.

(6) *Ibid.*, t. V, p. 433. Les nombres absolus déduits de la chaleur de formation de l'ammoniaque doivent être modifiés, en raison de la correction que j'ai fait subir à cette quantité. Le Tableau des nouvelles valeurs numériques sera donné plus loin, p. 255. Mais les données des expériences mêmes que j'ai publiées n'éprouvent aucun changement.

(7) *Ibid.*, t. IX, p. 306.

(8) *Ibid.*, t. X, p. 376.

(9) En commun avec M. Jungfleisch (*ibid.*, t. IV, p. 147).

celle qui résulte de la méthode indirecte et éloignée, fondée sur les chaleurs de combustion.

Cependant il existe un certain nombre de corps que l'on ne sait pas encore transformer dans un temps très court, au sein d'un calorimètre, par une voie autre que la combustion vive. Celle-ci présente d'ailleurs une précision suffisante lorsqu'il s'agit de composés à équivalent peu élevé, tels que ceux qui renferment $2^{éq}$, $4^{éq}$ et même $6^{éq}$ de carbone; quoique l'incertitude sur les chaleurs de formation commence à devenir assez grande pour ces derniers.

8. *Nouveau procédé pour mesurer les chaleurs de combustion.* — J'ai pensé que la détermination des chaleurs de combustion de ce genre de composés pouvait être faite par un procédé plus exact que celui qui a été suivi jusqu'ici, de façon à rendre la combustion totale; ce qui écarte la cause d'erreur la plus grave peut-être de la méthode ancienne. En outre, j'effectue la combustion dans une fraction de seconde; ce qui permet d'atteindre la température maximum, dans le calorimètre, au bout d'une minute à une minute et demie; par suite, la correction du refroidissement devient à la fois plus petite et plus sûre, que dans des expériences susceptibles de durer un quart d'heure.

De tels avantages peuvent être obtenus avec tout composé organique gazeux à la température ordinaire, ou susceptible de se transformer entièrement en vapeur dans le volume d'oxygène nécessaire pour le brûler. Un tel mélange étant réalisé, on le fait détoner à volume constant dans un appareil métallique suffisamment résistant (bombe calorimétrique).

9. La méthode sera décrite dans un premier Mémoire, intitulé :

Nouvelle méthode pour mesurer la chaleur de combustion des gaz par détonation.

Les résultats obtenus par cette méthode seront exposés dans les Mémoires suivants :

Deuxième Mémoire : *Sur la chaleur de combustion et sur la chaleur de formation des principaux gaz hydrocarbonés.*

Troisième Mémoire : *Sur l'isomérie et sur les chaleurs de formation de la benzine et du dipropargyle* (en collaboration avec M. Ogier).

Quatrième Mémoire : *Sur la chaleur de formation du diallyle* (en collaboration avec M. Ogier).

Les travaux précédents sont relatifs à la combustion des composés renfermant seulement du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène. Mais la présence d'autres éléments, chlore, brome, iode, soufre, azote, apporte des difficultés spéciales, que j'ai abordées et surmontées dans les Mémoires suivants :

Cinquième Mémoire : *Sur la chaleur de formation de l'aldéhyde et du méthylal diméthylique* (en collaboration avec M. Ogier).

Sixième Mémoire : *Sur les éthers formiques* (même collaboration).

Septième Mémoire : *Chaleur de formation du sulfure de carbone.*

Huitième Mémoire : *Sur la chaleur de formation des éthers formés par les hydracides.*

Neuvième Mémoire : *Sur les substitutions chlorées* (en collaboration avec M. Ogier).

Dixième Mémoire : on y revient spécialement *sur la chaleur de formation du diméthyle et sur ses relations avec les séries méthyliques et éthyliques,* relations qui se déduisent principalement des résultats obtenus dans le Mémoire précédent, c'est-à-dire de la chaleur de formation des éthers formés par les hydracides.

Le onzième Mémoire est relatif à la *formation thermique des carbures pyrogénés.*

L'étude de divers composés azotés est faite dans les Mémoires suivants :

Le douzième Mémoire comprend des *Recherches sur les alcalis organiques*.

Le treizième Mémoire a pour titre : *Sur la chaleur de formation de l'acide cyanhydrique et des cyanures*.

MÉTHODE POUR MESURER LA CHALEUR DE COMBUSTION DES GAZ PAR DÉTONATION ;

Par M. BERTHELOT.

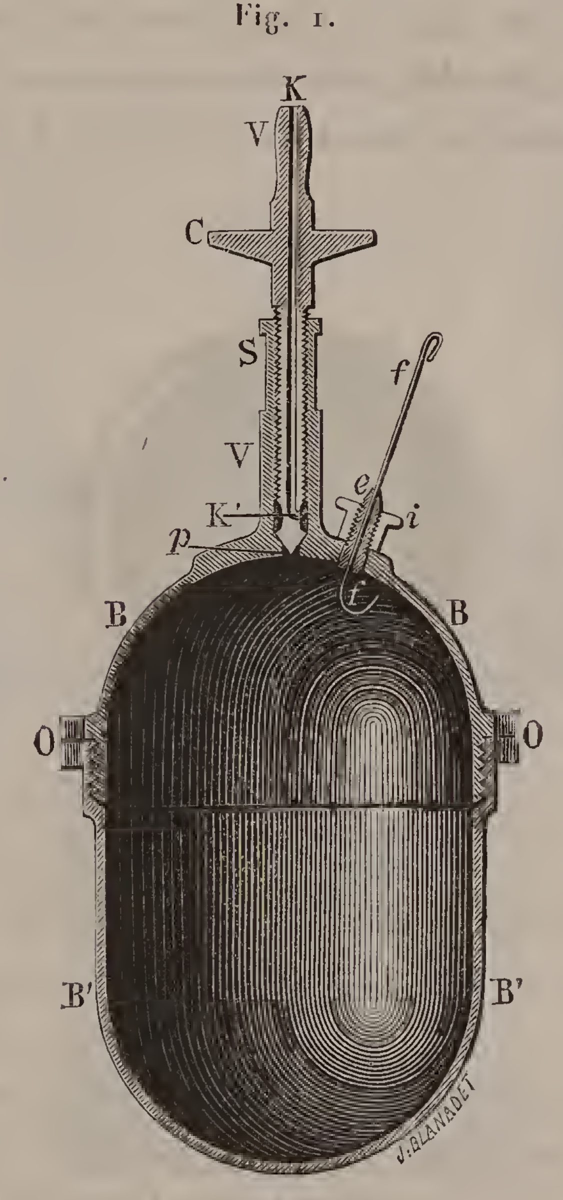
PREMIER MÉMOIRE.

1. Cette méthode consiste à mélanger dans un vase convenable le gaz ou la vapeur combustible avec la proportion d'oxygène strictement nécessaire pour le brûler exactement ; ou même avec un léger excès, quand cet excès n'est pas nuisible; puis à déterminer l'explosion du mélange, en vase clos, et à volume constant. Le détonateur ayant été placé à l'avance dans un calorimètre, on mesure la chaleur produite. En procédant ainsi, la combustion dure une fraction de seconde seulement ; elle est toujours totale, du moins pour les gaz proprement dits; enfin la mesure calorimétrique s'effectue dans un temps aussi court que possible, c'est-à-dire dans les conditions de la plus grande exactitude. Je vais décrire les appareils employés et donner quelques types d'expériences, pour caractériser la méthode.

2. Voici les figures des appareils. Ils se rattachent à deux modèles, la bombe ellipsoïdale et la bombe demi-cylindrique : le mode de clôture de ces deux modèles est un peu différent. Mais l'introduction des gaz, leur extraction, l'inflammation et la mesure de la chaleur dégagée s'opèrent toujours de la même manière.

La *fig.* 1 représente la bombe calorimétrique qui a servi à mes premières mesures. Sa capacité est de 218^{cc}, sa valeur en eau de 51^{gr}. Elle est formée d'un récipient B'B' et d'un couvercle BB (*fig.* 2), assemblés par un pas de vis

Fig. 1.



Bombe calorimétrique (coupe).

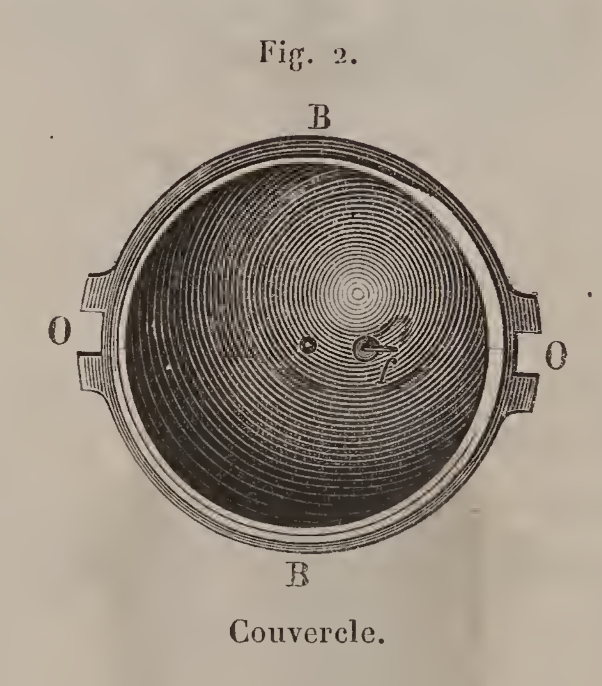
muni d'oreilles OO; tous deux en tôle d'acier épaisse de $2^{mm},5$. Ils ont été recouverts à l'intérieur, par la galvanoplastie, d'une très épaisse couche d'or, pesant 22^{gr} environ, laquelle a résisté à toutes les détonations.

A l'origine, j'avais fait platiner la bombe à l'intérieur par la galvanoplastie; mais le platine ainsi déposé ne résiste pas à un emploi prolongé. Au bout d'un certain

nombre d'opérations, le platine est soulevé, ou éliminé pendant les nettoyages, et le fer, mis à nu, s'oxyde pendant les détonations, surtout lorsqu'il y a formation d'eau. Aussi ai-je renoncé complètement au platinage galvanoplastique.

Le poids de l'or fixé à l'intérieur doit être déterminé par des pesées spéciales, afin de pouvoir en évaluer la valeur en eau, simultanément avec celle de l'acier.

Fig. 2.



Couvercle.

La surface extérieure de la bombe a été nickelée, toujours par voie galvanique, afin de la rendre moins oxydable.

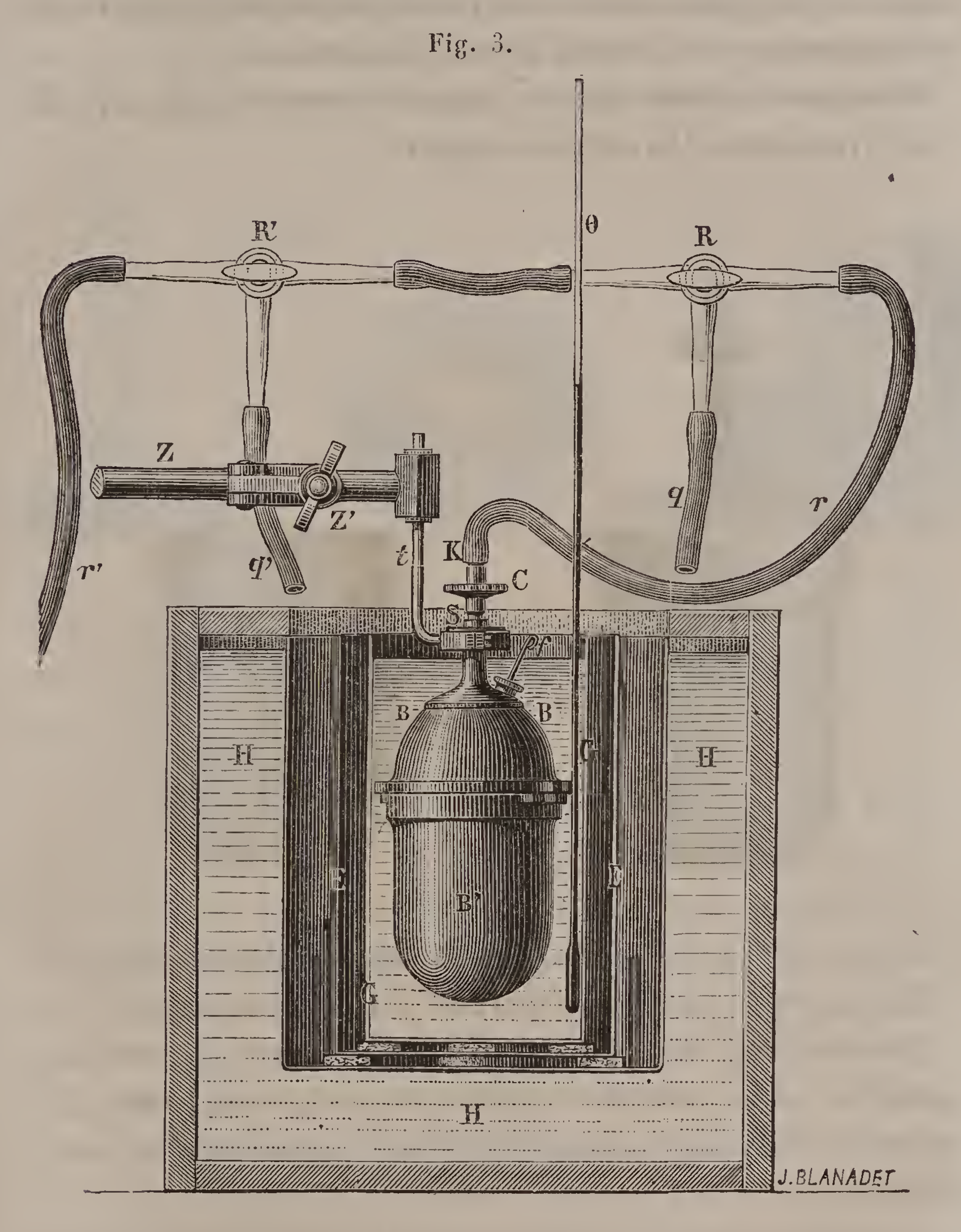
Le couvercle porte latéralement un ajutage d'ivoire isolant *i*, traversé par un fil de platine *ff*, lequel est pourvu d'un petit pas de vis, qui l'assujettit dans l'ivoire. C'est par ce fil que l'on fait passer l'étincelle électrique. Dans chaque expérience, avant de fermer l'appareil, on ajuste un petit disque de mica, percé au centre, à la surface de l'ivoire, afin de protéger celui-ci contre la flamme de l'explosion.

Les gaz sont introduits et extraits, avec le concours d'une pompe à mercure, combinée avec un appareil analogue à l'eudiomètre Regnault, mais d'une plus grande capacité (un demi-litre); on procède à cette introduction par un

orifice p, obturé à volonté par la vis VV, munie d'une tête C et d'un canal KK′.

La *fig.* 3 montre la bombe calorimétrique en place, au

Fig. 3.



Bombe suspendue dans le calorimètre.

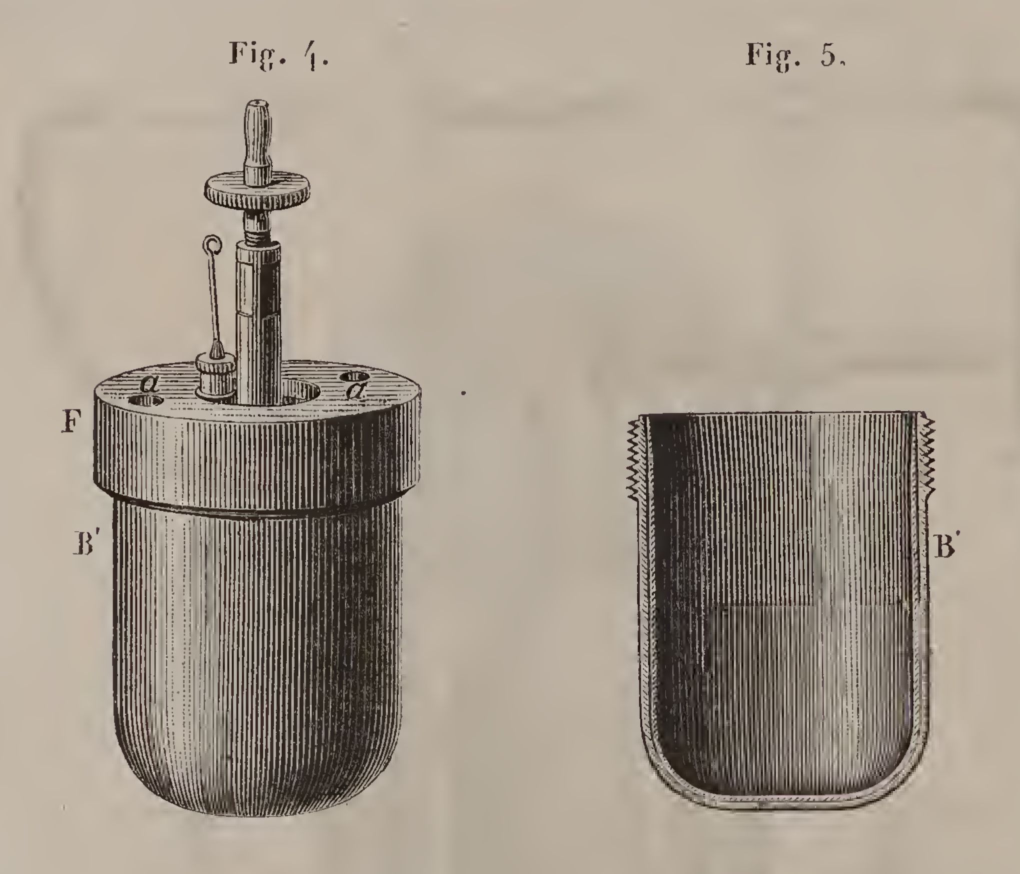
sein du calorimètre, avec ses supports et les robinets de verre à trois voies, destinés à sa manœuvre.

3. M. Golaz a aussi construit pour moi un autre appareil d'une forme analogue, tout en platine intérieurement,

doublé extérieurement avec une feuille de tôle d'acier; la vis et le tube qu'elle traverse sont entièrement en platine : ce qui permet d'y faire passer du chlore, des gaz sulfurés ou des gaz acides. La construction de cette vis de platine est un vrai chef-d'œuvre d'exécution.

Donnons le dessin de cet appareil complet (*fig.* 4). La *fig.* 5 représente le récipient séparé.

Fig. 4. Fig. 5.



La *fig.* 6, le couvercle muni de sa vis obturatrice.

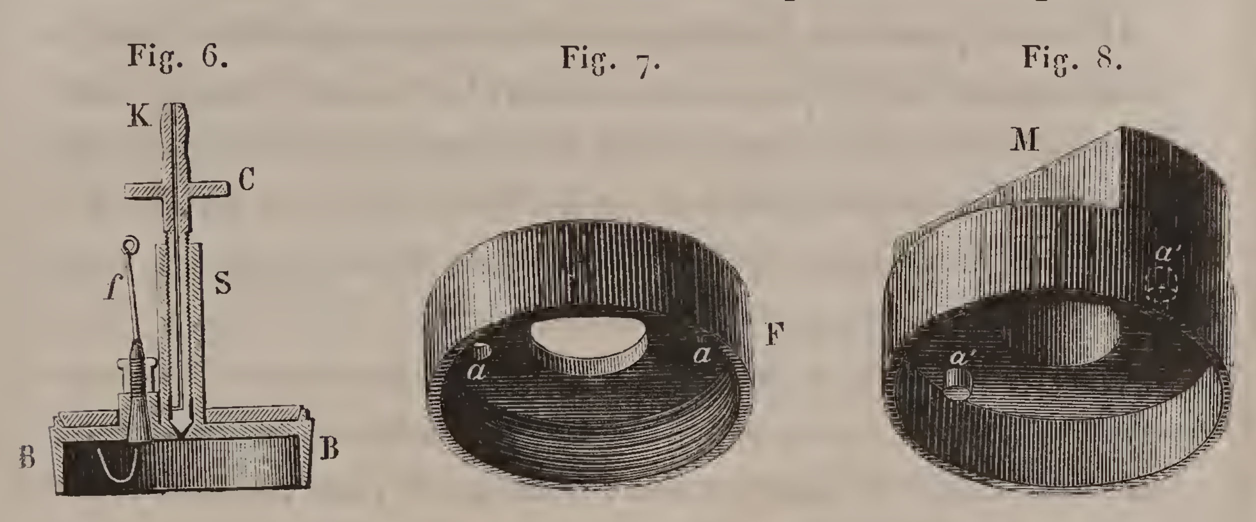
La *fig.* 7, la pièce de serrage FF du couvercle.

Enfin la *fig.* 8, l'écrou auxiliaire R, pourvu de deux goupilles a, a', destiné à serrer la pièce précédente. Cet écrou ne fait pas partie de l'appareil immergé dans le calorimètre.

Ce second appareil a une capacité intérieure égale à 247^{cc}: il renferme 662^{gr} de platine et 419^{gr} d'acier et vaut, en eau, $70^{gr},4$.

J'en ai combiné les dimensions, de façon à le faire fonctionner dans mon calorimètre de 1^{lit}, renfermant 550^{gr} d'eau.

4. En procédant ainsi, les élévations de température peuvent atteindre 1°,5 à 2°,0. La mesure calorimétrique, exécutée à $\frac{1}{200}$ de degré près, comporte une erreur plus petite que dans l'ancienne méthode ; attendu que les combustions sont d'ordinaire totales, et les corrections extrêmement réduites par la courte durée de l'expérience. Cependant



l'exactitude est limitée par le poids même de la matière, sur lequel on est obligé d'opérer ; le poids de l'acide carbonique formé ne surpassant pas en général 0gr, 200 à 0gr, 300 dans les cas les plus favorables.

5. La quantité du gaz brûlé peut être estimée, soit d'après son volume initial, soit d'après le poids de ses produits. L'estimation du volume initial offre d'assez grandes difficultés, à cause de la nécessité de tenir compte des espaces intérieurs des tubes qui joignent la bombe aux récipients où l'on mesure les gaz ; cependant je l'ai exécutée sur l'hydrogène. Mais, dans la plupart des cas, il est préférable de peser, après la combustion, les produits gazeux, produits qui se réduisent d'ordinaire à l'acide carbonique. A cet effet, on reprend les gaz dans la bombe, après détonation, au moyen de la pompe à mercure, et on les fait passer dans un tube de Liebig à potasse, suivi d'un tube en U à potasse solide, afin d'absorber l'acide carbonique. On remplit jusqu'à trois fois la bombe avec de l'air (privé d'acide carbonique), afin de balayer complètement les gaz de la

combustion, et l'on fait repasser chaque fois les gaz extraits de la bombe dans le tube de Liebig. On pèse enfin.

6. Il est nécesaire de faire encore les vérifications suivantes. Au préalable, on exécute dans l'eudiomètre, sur le mercure, la combustion de chaque gaz, afin de vérifier qu'il est pur et qu'il fournit les chiffres théoriques.

D'autre part, on fait une combustion semblable dans la bombe calorimétrique, on en extrait la totalité des gaz avec la pompe et on les recueille sur le mercure. Après l'absorption de l'acide carbonique et de l'oxygène, on vérifie s'il ne reste aucune trace de gaz combustible (oxyde de carbone, hydrogène, gaz des marais, etc.).

Cette vérification est faite d'abord au moyen du chlorure cuivreux acide, puis d'un essai de combustion nouvelle par une dose d'oxygène convenable. Si rien ne brûle, on ajoute au mélange la moitié de son volume de gaz tonnant, et l'on recommence l'essai.

J'ai vérifié ainsi que les combustions sont totales avec tous les gaz proprement dits, tels que : gaz des marais, éthylène, acétylène, diméthyle, propylène, etc.

7. La combustion des gaz azotés, chlorés, bromés, iodés, sulfurés peut être également exécutée dans le détonateur de platine que je viens de décrire. Ces combustions donnent lieu à des remarques spéciales, qui seront exposées en leur lieu.

8. Non seulement on brûle des gaz permanents dans les appareils décrits ci-dessus; mais il est facile d'y brûler toute vapeur dont la tension est suffisante pour pouvoir être transformée complètement en gaz dans le volume d'oxygène capable de la brûler complètement. Dans ce cas, je pèse le liquide dans une petite ampoule de verre scellée, je la place dans la bombe, je ferme celle-ci, je la remplis d'oxygène; puis, à l'aide de quelques secousses, je brise l'ampoule; j'attends quelques instants pour que la vaporisation se fasse, je place alors la bombe dans le calori-

mètre. Après cinq ou six minutes, consacrées à suivre la marche du thermomètre, je procède à la détonation. L'acide carbonique est recueilli et pesé comme ci-dessus. En opérant ainsi, on a l'avantage de pouvoir contrôler le poids obtenu par celui du liquide primitif. Voilà comment j'ai opéré pour l'aldéhyde, l'acide cyanhydrique, les éthers chlorhydriques, les alcalis méthyliques et éthyliques, etc. Les combustions sont totales pour toute vapeur ayant une tension notable, telle que celle des corps bouillant au-dessous de 50°.

9. Mais, pour les corps peu volatils, tels que la benzine, on n'a plus la même certitude d'une combustion totale; probablement à cause de la condensation de quelque trace de matière contre les parois et les rainures de l'appareil. Dans ce cas exceptionnel, la méthode par détonation perd une partie de ses avantages et elle exige des corrections analogues à la méthode par combustion ordinaire. Je reviendrai sur ce point en parlant de la benzine.

10. Les chiffres obtenus par détonation n'ont pas exactement la même signification que les chiffres obtenus dans les chaleurs de combustion ordinaires. En effet, celles-ci sont exécutées sous pression constante, tandis que j'opère à volume constant. On obtient par là des nombres qui se prêtent mieux à la plupart des discussions théoriques.

Il est facile d'ailleurs de passer des nombres obtenus à volume constant aux nombres qui seraient obtenus sous pression constante : j'ai donné, dans mon *Essai de Mécanique chimique,* t. I, p. 115, une formule à l'aide de laquelle on passe de l'une de ces quantités à l'autre :

$$Q_{T_p} = Q_{T_v} + 0,5424(n - n') + 0,002(n - n')T.$$

Q_{T_p} est la chaleur dégagée par une réaction à pression constante, effectuée à la température T comptée depuis le zéro ordinaire;

Q_{T_v} la chaleur dégagée par la même réaction, à la même température et à volume constant;

n représente le nombre d'unités de volume moléculaires occupées par les composants, cette unité étant prise, suivant l'usage, égale à $22^{\text{lit}},32$ sous la pression normale et à $0°$;

n' le nombre correspondant d'unités de volume occupées par les produits de la réaction.

Soit, par exemple, la combustion de l'oxyde de carbone à $15°$:

$C^2O^2 + O^2 = C^2O^4$, dégage, à volume constant... $+68^{\text{Cal}},0$.

Pour passer de là à la chaleur dégagée sous pression constante, observons que, d'une part, C^2O^2 occupe une unité de volume, O^2 occupe une demi-unité.

Donc

$$n = 1\tfrac{1}{2}.$$

D'autre part, C^2O^4 occupe une unité de volume :

$$n' = 1,$$
$$n - n' = \tfrac{1}{2}.$$

A $0°$ on aurait donc, pour la différence entre les chaleurs de combustion à pression constante et à volume constant,

$$+0,54 \times \tfrac{1}{2} = +0,27.$$

A $+15°$, il faut ajouter à ce chiffre $+0,03$, ce qui porte la correction à $+0,30$.

La chaleur de combustion de l'oxyde de carbone à pression constante à $15°$ sera donc $+68^{\text{Cal}},30$.

Soit encore la combustion de l'hydrure d'éthylène :

$$C^4H^6 + O^{14} = 2C^2O^4 + 3H^2O^2,$$
$$n = 1 + 3\tfrac{1}{2} = 4\tfrac{1}{2},$$
$$n' = 2 \quad \text{(en admettant l'eau liquide)},$$
$$n - n' = 2\tfrac{1}{2}.$$

La différence des deux chaleurs de combustion est exprimée, à 15°, par $+ 1^{Cal},425$.

La correction relative à la condensation devrait être diminuée d'une petite quantité, en raison de la tension sensible de la vapeur d'eau à 15° ; mais cette quantité peut être négligée dans le calcul de la condensation.

11. Rappelons, au contraire, que la correction même due à la formation de la vapeur d'eau est fort sensible dans le calcul de la chaleur de combustion à volume constant aussi bien qu'à pression constante, attendu qu'elle représente la formation de l'eau gazeuse, laquelle dégage moins de chaleur que la formation de l'eau liquide. Elle a été évaluée, dans chacune de mes expériences, d'après la capacité intérieure de la bombe et conformément aux Tables de Regnault pour la tension de la vapeur d'eau et pour la chaleur de vaporisation de l'eau, à la température du calorimètre.

12. Plus de trois cents détonations ont été effectuées dans ces instruments, grâce au concours dévoué et au zèle scientifique de M. Ogier, mon préparateur. Je dois l'en remercier ici publiquement. Aucun accident ne s'est produit au sein des instruments eux-mêmes, malgré la grandeur des pressions subites développées pendant les détonations. J'évalue ces pressions, dans certains cas, à une cinquantaine d'atmosphères.

13. Je dois cependant prévenir les opérateurs que nous avons observé deux fois *l'explosion spontanée des mélanges gazeux,* pendant qu'on les agitait, dans des vases de verre clos et très secs, avec du mercure. Cet accident fort grave, dont je ne connais aucun autre exemple, paraît dû à des étincelles électriques intérieures, produites par suite du frottement du mercure sur le verre des flacons, ceux-ci étant tenus à la main et réalisant des conditions de condensation analogues à celles de la bouteille de Leyde.

14. Exposons maintenant les données d'une détermination, destinée à montrer la marche des expériences, des vérifications et des calculs.

Diméthyle (hydrure d'éthylène). — Le gaz a été préparé par l'électrolyse de l'acétate de potasse; il a été purifié d'acide carbonique, par la potasse; d'éthylène, par le brome; et d'oxyde de carbone, par une agitation prolongée sur le mercure, avec son volume de chlorure cuivreux acide.

On en a vérifié la composition.

102^{vol} de ce gaz, brûlés dans l'eudiomètre par un léger excès d'oxygène (360^{vol}), ont produit 200^{vol},5 d'acide carbonique, la diminution totale du volume, après détonation et absorption de l'acide carbonique s'élevant à 451^{vol}; le résidu, privé de l'excès d'oxygène par l'hydrosulfite, a laissé deux centièmes d'azote.

D'après la formule

$$C^4H^6 + O^{14} = 2C^2O^4 + 3H^2O^2 \text{ liquide},$$

100^{vol} du carbure combustible auraient dû produire 200^{vol} d'acide carbonique, en donnant lieu à une diminution totale de 450^{vol}. Le gaz analysé était donc de l'hydrure d'éthylène, renfermant seulement deux centièmes d'azote, lequel n'a pas d'influence appréciable sur la chaleur de combustion.

Les résultats précédents prouvent que le gaz employé est bien réellement du diméthyle et que sa combustion par un léger excès d'oxygène est totale. Cependant il a paru utile de vérifier que la combustion s'opère de la même manière dans la bombe calorimétrique; c'est-à-dire que l'équation précédente s'applique à la mesure elle-même.

A cet effet, la bombe a été remplie avec le mélange de diméthyle et d'oxygène, fait dans les proportions convenables, la bombe placée dans l'eau du calorimètre, et l'on a

fait détoner; puis on a extrait la totalité des gaz contenus dans la bombe, à l'aide d'une pompe à mercure ; on les a fait passer dans une grande éprouvette, et l'on a absorbé l'acide carbonique par la potasse, puis l'excès d'oxygène par l'hydrosulfite. On sait que ce réactif n'agit ni sur l'oxyde de carbone, ni sur les carbures d'hydrogène. Le résidu n'éprouvait aucune diminution de volume par le chlorure cuivreux. Il n'était pas combustible. Mêlé avec la moitié de son volume d'oxygène, il n'a pas détoné sous l'influence de l'étincelle. Dans un autre essai, pour plus de certitude, on a mélangé le résidu avec son volume de gaz de la pile, après y avoir ajouté l'oxygène, afin de brûler les dernières traces de gaz combustibles, s'il y en avait. Mais cette épreuve a montré qu'il ne restait pas dans le résidu autre chose que de l'azote. La combustion du diméthyle dans la bombe calorimétrique avait dont été totale, aussi bien que dans l'eudiomètre.

Voici les chiffres d'une expérience calorimétrique exécutée le 28 octobre 1880.

On a mélangé, sur le mercure, 200^{cc} de diméthyle avec 720^{cc} d'oxygène pur et l'on a fait passer le mélange, à l'aide d'un système de tubes convenables, dans la bombe calorimétrique de platine doublée d'acier, figurée à la page 164, après avoir fait à l'avance le vide dans cette bombe à l'aide de la pompe à mercure. On a fermé le robinet de la bombe, et on l'a introduite dans un calorimètre de platine, d'une capacité égale à 1^{lit}. En raison du déplacement produit par la bombe, 550^{cc} d'eau ont suffi pour remplir le calorimètre et noyer la bombe (à l'exception de la vis-robinet). On a placé le thermomètre, qui servait en même temps d'agitateur. La valeur en eau du calorimètre, du thermomètre et de la bombe s'élevait à $77^{gr},4$.

On a laissé le tout en repos pendant quelque temps, afin de permettre à l'équilibre des températures de s'établir. Cela fait, voici la marche du thermomètre :

Au début.............	13°,295
Après 1 minute........	13,295
» 2 »	13,295
» 3 »	13,295
» 4 »	13,295
» 5 »	13,295

On détermine la détonation, en faisant passer une seule étincelle, fournie par une très petite bobine d'induction, actionnée à l'aide d'un élément au bichromate. Le bruit de cette détonation est faible, mais appréciable avec le diméthyle : c'est avec ce gaz, d'ailleurs, et avec le diallyle, que le bruit a été le plus intense. Souvent, dans ce genre d'expériences, on n'entend même pas l'explosion, et l'on n'en reconnaît l'existence que par l'échauffement de l'eau du calorimètre.

Après 6 minutes.......	14°,74
» 7 »	14,745
» 8 »	14,735
» 9 »	14,725
» 10 »	14,715
» 11 »	14,705
» 12 »	14,695

On met fin aux lectures.

On voit combien la combustion est courte et combien les phases de la mesure calorimétrique sont nettes.

Cela fait, on extrait l'acide carbonique de la bombe à l'aide de la pompe à mercure, on le dessèche en le faisant passer à travers une couche d'acide sulfurique concentré et un tube en U rempli de ponce sulfurique, puis on le fait passer lentement à travers un tube de Liebig à potasse liquide, suivi d'un petit tube en U à potasse solide.

L'extraction faite et le vide poussé jusqu'à quelques millimètres de mercure, on laisse rentrer de l'air (privé d'acide carbonique) dans la bombe, puis on extrait cet air par

la pompe et on le fait passer à son tour à travers la potasse. On répète trois fois cette opération, afin d'extraire jusqu'aux dernières traces de l'acide carbonique formé par la combustion. L'extraction dure en tout un quart d'heure environ. Quand elle est accomplie, on pèse le tube de Liebig joint au tube en U : l'augmentation de poids est égale au poids de l'acide carbonique formé. Elle a été trouvée de $0^{gr},2090$, dans l'expérience ci-dessus.

Cela posé, calculons la chaleur produite. Elle est égale au produit des masses réduites en eau et multipliées par la variation de température : $\Sigma\mu \times \Delta t$.

$$\Sigma\mu = 550 + 77,4 = 627,4,$$
$$\Delta t = 14,745 - 13,295 \text{ ou } 1^{\circ},45 + \rho,$$

ρ étant la chaleur perdue par refroidissement.

Or, dans la période initiale de cinq minutes qui a précédé la détonation, il n'y avait ni gain ni perte. Le maximum a été établi une minute et demie après la détonation. Dans les cinq minutes qui ont suivi (période finale), la perte était régulière et égale à $0^{\circ},01$ par minute. Cela posé, entre la cinquième et la sixième minute, la perte peut être évaluée à la moitié, soit $0^{\circ},005$; entre la septième et la huitième, elle est de $0^{\circ},01$. La correction totale sera donc $0^{\circ},015$; ce qui fait $\Delta t = 1^{\circ},465$.

La chaleur dégagée est $627,4 \times 1,465 = 919^{cal},14$.

Mais ce chiffre ne répond pas à une transformation totale du diméthyle en acide carbonique gazeux et eau *liquide*. En effet, une certaine dose d'eau conserve l'état gazeux dans l'intérieur de la bombe. Cette dose est facile à calculer, car elle répond à la tension maxima de la vapeur d'eau à $14^{\circ},74$: soit $12^{mm},5$, d'après les Tables de Regnault. La capacité de la bombe étant de 247^{cc} et la densité de la vapeur d'eau à $14^{\circ},7$ supposée théorique, ce qui est fort approché de la réalité d'après les expériences de Regnault,

le poids réel de l'eau demeurée dans la bombe gazeuse peut être évalué à

$$0^{gr},806 \times \frac{247}{1000} \times \frac{12,5}{760} \times \frac{1}{1 + 0,00367 \times 14,74} = 0^{gr},0031.$$

Or la vaporisation de ce poids d'eau, à 15°, toujours d'après Regnault, absorbe $-1^{cal},85$, quantité qu'il convient d'ajouter avec le signe contraire à $919^{cal},14$: ce qui fait en tout $+920^{cal},99$.

Telle est la chaleur dégagée par la combustion du poids de diméthyle qui a fourni $0^{gr},2090$ d'acide carbonique.

Mais $1^{éq}$ de diméthyle, $C^4H^6 = 30^{gr}$, aurait fourni 88^{gr} d'acide carbonique. Il suffit donc de calculer la chaleur dégagée par la formation de 88^{gr} d'acide carbonique, pour obtenir la chaleur de combustion du diméthyle à volume constant, soit $387^{Cal},78$.

A pression constante, ce chiffre doit être accru de 1,425, d'après les formules de la page 167, ce qui fait $+389^{Cal},21$.

Telle est la chaleur de combustion du diméthyle, déduite de l'expérience précédente.

15. La méthode qui vient d'être décrite a été appliquée à l'étude de la combustion des vingt-six gaz et vapeurs suivants, tous *corps combustibles ;*

Hydrogène;

Oxyde de carbone;

Gaz des marais, diméthyle, éthylène, acétylène, hydrure de propylène, propylène, allylène, éther méthylique, benzine, dipropargyle, diallyle, méthylal diméthylique;

Cyanogène, acide cyanhydrique, triméthylamine, éthylamine;

Éthers méthylchlorhydrique, méthylbromhydrique, méthyliodhydrique, éthylchlorhydrique et éthylbromhydrique, chlorures de méthylène et d'éthylidène;

Sulfure de carbone.

Je l'ai également mise en œuvre, en sens inverse, pour

mesurer la chaleur de formation des *gaz comburants,* tels que le protoxyde d'azote et le bioxyde d'azote; la chaleur de formation de ces gaz étant déduite de la différence entre les chaleurs de combustion d'un même gaz carboné par l'oxygène pur d'une part, par le gaz oxygéné d'autre part, ainsi que je l'ai exposé dans un Mémoire précédemment publié au présent Recueil (t. XX, p. 255).

Sans m'étendre davantage sur les résultats obtenus, qui seront exposés dans les Mémoires publiés à la suite, je crois utile de dire, en terminant, que M. Thomsen vient de publier, dans les *Berichte* de la Société chimique de Berlin, les résultats de ses expériences sur la chaleur de combustion des gaz carbonés et des composés cyaniques. Ces publications, postérieures, les unes de plusieurs mois, les autres de plusieurs semaines, à celles que j'ai faites dans les *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* confirment de la façon la plus remarquable la plupart des nombres que j'ai obtenus par détonation. Par exemple, j'avais trouvé pour la chaleur de combustion de l'oxyde de carbone C^2O^2 : + 68,30; M. Thomsen, rectifiant le nombre + 66,8 qu'il avait publié il y a quelques années, donne maintenant + 68,37. Pour le gaz des marais, j'ai trouvé + 213,5 : M. Thomsen donne un chiffre identique [1]. Pour le cyanogène, j'ai trouvé + 262,5 : M. Thomsen, + 261,3. Pour le gaz cyanhydrique, j'ai trouvé + 159,3 : M. Thomsen, + 159,5.

Les derniers chiffres s'écartent à peine, comme je le montrerai (p. 254), de ceux que l'on déduit de mes anciennes expériences sur la transformation de l'acide cyanhydrique par voie humide, en les calculant avec la vraie chaleur de formation de l'ammoniaque. Ils établissent que

---

[1] Pour les autres gaz hydrocarbonés, il y a des différences sensibles et qui seront signalées en leur lieu ; elles paraissent dues, soit à la pureté inégale des corps, soit au caractère incomplet des combustions faites par la méthode ordinaire sur les gaz riches en carbone.

la chaleur de formation du gaz cyanhydrique par le cyanogène et l'hydrogène gazeux est positive (+ 7,8) : ce qui est conforme de tout point aux vues qui m'ont conduit l'année dernière à réaliser directement cette synthèse [ce Recueil, 5e série, t. XVIII, p. 378 (1)].

Cette concordance des résultats numériques obtenus de part et d'autre est des plus précieuses pour les savants qui s'occupent de Thermochimie.

SUR LA CHALEUR DE COMBUSTION ET LA CHALEUR DE FORMATION DES PRINCIPAUX GAZ HYDROCARBONÉS;

Par M. BERTHELOT.

DEUXIÈME MÉMOIRE.

Les résultats que je vais présenter comprennent tous les gaz formés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, qui ne se liquéfient pas au-dessus de 0°. Je reviendrai bientôt sur les gaz azotés et chlorés. Mes nombres expriment la chaleur de combustion à volume constant. C'est la chaleur de combustion à pression constante qui a été mesurée jusqu'ici ; mais il est facile de passer de l'un des nombres à l'autre, d'après les formules données dans mon *Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 115, et reproduites à la page 167 du présent Recueil. On déduit encore de là la chaleur de formation de ces mêmes composés.

1. *Oxyde de carbone.* — J'ai trouvé par détonation,

(1) Le chiffre même admis à cette époque, + 24,2, était fondé sur la chaleur fautive de formation de l'ammoniaque : il a dû être modifié, mais la valeur nouvelle, + 7,8, demeurant positive, la conclusion théorique, relative à la combinaison directe du cyanogène et de l'hydrogène, subsiste, ainsi que ses conséquences expérimentales.

pour $C^2O^2 = 28^{gr}$: + 68,0 à volume constant; + 68,3 à pression constante.

Par combustion ordinaire, j'avais trouvé, il y a quelques années, en brûlant le gaz pur, ce qui n'avait jamais été fait : + 68,2; et par voie humide : + 68,5 [*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. V, p. 316 (1875) et t. XIII, p. 13 (1878)].

Favre et Silbermann avaient donné + 67,3; Andrews, + 68,1. M. Thomsen a annoncé depuis, en 1872, pour la chaleur de combustion + 66,8, sans aucun détail; ce nombre est trop faible de 2,2 pour 100. Tous ces expérimentateurs ont opéré sur un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène, et non sur l'oxyde de carbone pur, que personne n'avait réussi à brûler avant mes expériences. M. Thomsen, ayant répété tout réeemment ses expériences [1], a obtenu + 68,37, chiffre qui concorde exactement avec mes propres données, publiées antérieurement [2].

En admettant que

$$C^2(\text{diamant}) + O^4 = C^2O^4 \text{ dégage : } +94,0,$$

on déduit de là :

$$C^2(\text{diamant}) + O^2 = C^2O^2, \text{ dégage : } +25,7$$
$$C^2(\text{charbon}) + O^2 = C^2O, \text{ dégage : } +27,2.$$

2. *Hydrogène.* — J'ai trouvé par détonation, pour $H^2 = 2^{gr}$: + 69,2.

Il n'y a pas lieu de distinguer ici entre les chaleurs de combustion à volume et à pression constants, parce que le produit se liquéfie entièrement.

Le nombre + 69,2 se confond avec + 69,0 que j'ai

---

(1) *Berichte der Deutsch. Chem. Gesellschaft*, 12 juillet 1880, p. 1321.
(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 31 mai 1880, p. 1240.

calculé, en prenant la moyenne des résultats antérieurs de Dulong, Hess, Grassi, Favre et Silbermann, et Andrews[1].

Les expériences postérieures de M. Thomsen[2], qui ont donné + 68,3, et celles de MM. Schuller et Wartha ne changent pas sensiblement cette moyenne; elle est confirmée, comme je viens de le dire, par mes expériences de détonation, à volume constant.

3. *Cyanogène.* — J'ai donné dans le présent Recueil (t. XVIII, p. 345) la chaleur de combustion de ce gaz par détonation, soit : + 261,8 pour $C^4Az^2 = 52^{gr}$.

Le poids du gaz brûlé a été conclu du poids de l'acide carbonique formé, mode d'évaluation qui s'applique également à tous les gaz suivants.

Par la combustion ordinaire, j'avais trouvé + 263,2.

La moyenne, + 262,5, s'applique également à la combustion à volume constant et à la combustion, à pression constante.

M. Thomsen, qui a répété tout récemment ces expériences, depuis mes propres publications, a trouvé + 261,3.

On déduit de mes nombres :

$$C^4\text{(diamant)} + Az^2 = C^4Az^2,\ \text{absorbe} : -74,5$$
$$C^4\text{(charbon)} + Az^2 = C^4Az^2,\quad \text{»} \quad -68,5.$$

4. *Formène* : C^2H^4. — Trois détonations ont donné, pour $C^2H^4 = 16^{gr}$: + 213,2; 214,3; 210,7; moyenne, + 212,4 à volume constant, ce qui fait + 213,5 à pression constante.

Les mesures antérieures de Dulong avaient donné : + 211,0; Favre et Silbermann : + 209,0; Andrews :

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IV, p. 360; 1865.

(2) Sur la discussion des méthodes relatives à la mesure des températures initiale et finale, ainsi que du refroidissement, *voir* une Note publiée aux *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XC, p. 1241 et 1242.

$+209,8$. L'écart entre ces nombres ne surpasse pas les erreurs d'expérience.

Toutefois je regarde mon chiffre comme préférable, parce qu'il ne comporte aucune correction relative au caractère toujours incomplet des combustions ordinaires, et aussi parce que la mesure calorimétrique ne dure pas plus de trois minutes. Il vient d'être confirmé par une détermination récente de M. Thomsen, qui a trouvé également $+213,5$.

On tire de là :

$$C^2(\text{diamant}) + H^4 = C^2H^4, \text{ dégage : } +18,5$$
$$C^2(\text{charbon}) + H^4 = C^2H^4, \quad » \quad +21,5$$

5. *Méthyle ou hydrure d'éthylène :* $(C^2H^3)^2$ ou C^4H^6. — La chaleur de combustion de ce gaz n'avait pas été mesurée jusqu'ici. Je l'ai préparé par l'électrolyse des acétates, suivant le procédé de M. Kolbe. J'ai trouvé par détonation, sur un échantillon dont la pureté avait été vérifiée par des analyses qualitatives, et la composition par des analyses quantitatives : 384,6; 388,7; 389,7; en moyenne $+387,4$ à volume constant, et $+388,8$ à pression constante, pour $C^4H^6 = 30^{gr}$.

M. Thomsen, dans la publication récente que j'ai déjà citée (p. 175), a donné $+373,3$; chiffre notablement inférieur au mien : ce que j'attribue soit à la pureté inégale des gaz, soit au caractère incomplet de la combustion et aux corrections qui en résultent.

Cette divergence m'a engagé à répéter mes propres expériences. Le détail de ces nouveaux résultats sera présenté dans un Mémoire spécial (p. 229). Je me bornerai à dire ici que le diméthyle renferme souvent de l'éthylène et de l'oxyde de carbone, dont la présence abaisse notablement la chaleur de combustion. La nouvelle série de détonations, que j'ai exécutées sur un gaz tout à fait pur, a fourni pour la chaleur de combustion à pression con-

stante, +389,75, valeur concordant avec ma première série.

J'adopterai la moyenne des deux, soit + 389,3.

On déduit de là :

C^4(diamant) + H^6 = C^4H^6, dégage : + 5,7,
C^4(charbon) + H^6 = C^4H^6, » + 11,7.

6. *Éthylène* (diméthylène) : $(C^2H^2)^2$ ou C^4H^4 = 28gr. — Quatre détonations ont donné 341,0; 341,4; 337,0; 341,9 : moyenne, +340,3 à volume constant; ce qui fait + 341,4 à pression constante.

Par la combustion ordinaire, Dulong avait trouvé +336,8; Favre et Silbermann, +332,0; Andrews, +334,4; Thomsen, +334,8; moi-même, +334,5; tous nombres moins exacts pour les motifs exposés plus haut.

Les expériences mêmes de M. Thomsen conduiraient à un nombre voisin de + 340, si l'on écartait la correction suivante, qu'il a cru devoir faire. Il a supposé que l'éthylène, préparé au moyen de l'alcool et de l'acide sulfurique, renfermait un huitième de formène (*Poggendorff's Annalen*, t. CXLVII, p. 386). Or, on sait que ce gaz est entièrement absorbable (à 1 pour 100 près) par le brome et par l'acide sulfurique concentré : ce qui en exclut le formène. L'excès d'hydrogène trouvé par M. Thomsen dans ses analyses, et qu'il a traduit par l'existence du formène, me paraît dû en partie à une combustion incomplète, en partie à l'état de siccité imparfaite de l'oxyde de cuivre, et surtout à la présence de la vapeur d'eau et de la vapeur d'éther dans l'éthylène. C'est en tenant compte de cette dernière que l'on arrive à 340.

On déduit de mes chiffres :

C^4(diamant) + H^4 = C^4H^4, absorbe : — 15,4
C^4(charbon) + H^4 = C^4H^4, » — 9,4.

7. *Acétylène* (protohydrure de carbone) : $(C^2H)^2$ ou C^4H^2 = 26gr. — Deux détonations ont fourni 318,7 et

311,0 : moyenne, + 314,9 à volume constant; ce qui fait + 315,7 à pression constante.

J'avais trouvé antérieurement, par combustion ordinaire, 317,5; par voie humide, 321 (1). Ces nombres montrent les limites d'erreur.

J'adopterai la moyenne générale : + 318,1.

M. Thomsen a trouvé de son côté, par combustion ordinaire, + 311, chiffre un peu faible. Il admet d'ailleurs, dans son acétylène, préparé au moyen de l'acétylure cuivreux, la présence fort improbable de quatre centièmes d'éthylène. L'excès d'hydrogène, base de son calcul, doit provenir d'une dessiccation imparfaite des gaz, comme dans le cas précédent.

On déduit de là :

C^4 (diamant) + H^2 = C^4H^2, absorbe : — 61,1
C^4 (charbon) + H^2 = C^4H^2, » — 51,1.

8. *Éther méthylique* (oxyde de méthyle) : $(C^2H^3O)^2$ ou $C^4H^2(C^2H^4O^2)$ = 46gr. — Sa chaleur de combustion n'avait pas été mesurée. Trois détonations ont fourni 343,4; 340,0; 345,8; en moyenne, + 343,1 à volume constant : ce qui fait + 344,2 à pression constante.

On tire de ce nombre :

2(C^2 diamant + H^3 + O) = $C^2H^2(C^2H^4O^2)$ gaz, dégage : + 50,8,
2(C^2 charbon + H^3 + O) = $C^2H^2(C^2H^4O^2)$ gaz » + 56,8.

Pour compléter la comparaison de l'éther méthylique gazeux avec celle des autres éthers, j'ai cru utile de déterminer aussi la *chaleur de dissolution* de ce gaz. J'ai trouvé, à 17°, en dissolvant 1 partie d'éther en poids dans 200 parties d'eau :

$(C^2H^3O)^2$ = 46gr s'est dissous en dégageant + 8,16 et + 8,36.
Moyenne : + 8Cal,26.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IX, p. 165; et t. XIII, p. 14.

L'expérience a été faite dans une fiole calorimétrique, renfermant 600gr d'eau et pesée avant et après l'absorption du gaz [1].

On déduit de ce chiffre, joint à mes autres données et à la chaleur de combustion de l'alcool méthylique (F. et S.) d'après laquelle $C^2H^4O^2$ dégage, en brûlant, $+170{,}0$:

$$(C^2H^3O)^2 + H^2O^2 = 2C^2H^4O^2, \text{ absorbe :}$$

Tous les corps gazeux................	$-1{,}8$
Tous les corps dissous................	$-0{,}1$

nombres du même ordre de grandeur que ceux qui se rapportent à l'éther ordinaire, d'après mes propres expériences. En effet :

$$(C^4H^5O)^2 + H^2O^2 = 2C^4H^6O^2, \text{ absorbe :}$$

Tous les corps gazeux................	$-3{,}0$
Tous les corps dissous................	$+0{,}5$

On voit que la transformation des éthers simples en alcools répondrait, pour l'état dissous, à un phénomène thermique à peu près nul.

9. *Hydrure de propylène :* C^6H^8. — J'ai découvert ce gaz en 1857 [2]. Sa chaleur de combustion était inconnue. J'ai opéré sur deux échantillons distincts de ce gaz : l'un avait été préparé en 1867 et conservé depuis lors; il avait été obtenu [3] dans la réaction de l'acide iodhydrique concentré sur l'éther cyanhydrique, $C^4H^4(C^2HAz)$, puis séparé de l'hydrogène formé simultanément par l'action de l'alcool absolu, dont je l'avais isolé ensuite de nouveau [4]. Il renfermait, d'après l'analyse : 97 pour 100 en volume

(1) *Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 221.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LI, p. 56, 71, 76 (1857); t. LIII, p. 171, 172.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XX, p. 480.

(4) *Ibid.*, p. 435.

d'hydrure C^6H^8; 2 d'hydrogène et 1 d'azote, c'est-à-dire qu'il était sensiblement pur.

Sa combustion a fourni (hydrogène déduit) : + 556,0 à volume constant.

L'autre échantillon a été préparé ces jours-ci par la réaction de l'acide iodhydrique concentré sur l'éther isopropyliodhydrique. Il renfermait sur 100^{vol} :

C^6H^8	48,1
H	50,0
Az	1,9

L'existence de l'hydrure de propylène a été vérifiée en l'extrayant de ce mélange par l'alcool, comme plus haut, le séparant du dissolvant et le soumettant à l'analyse eudiométrique.

La détermination de la chaleur de combustion a été faite sur le mélange primitif, qui contenait à peu près moitié d'hydrogène. La chaleur de combustion de ce dernier étant déduite, j'ai trouvé pour l'hydrure de propylène : + 547,8 à volume constant.

Je prendrai la moyenne des deux chiffres observés avec ces deux échantillons, soit + 551,9 à volume constant, et + 553,5 à pression constante.

Je dois dire ici que les expériences faites avec l'hydrure de propylène sont moins régulières qu'avec les autres gaz, et que j'ai dû écarter plusieurs combustions incomplètes, dues probablement à un commencement de liquéfaction du gaz dans les conditions des expériences.

Les détonations des gaz très condensés, tels que les trois composés propyliques, fournissent des chiffres moins réguliers que celles des gaz plus légers.

M. Thomsen, dans la publication déjà citée, et qui est postérieure à mes propres expériences, a donné pour la chaleur de combustion de l'hydrure de propylène + 533,9. Ce chiffre me paraît trop faible de trois centièmes environ : ce qui est dû, soit à quelque erreur d'expérience, attribuable

à une combustion incomplète et aux corrections résultantes, que l'auteur n'a pas fait connaître; soit à la présence de quelque impureté, telle que le propylène, dans le gaz employé.

D'après mes propres nombres :

$$C^6(\text{diamant}) + H^8 = C^6H^8, \text{ dégage : } + 4,5,$$
$$C^6(\text{charbon}) + H^8 = C^6H^8, \quad » \quad + 13,5.$$

10. *Propylène* (triméthylène) : $(C^2H^2)^3$ ou C^6H^6. — Sa chaleur de combustion était inconnue. Il a été préparé par le procédé que j'ai fait connaître en 1855, c'est-à-dire au moyen du mercure et du propylène iodé (ce Recueil, 3e série, t. XLIII, p. 272). Trois détonations ont donné : 509,1; 510,0; 498,6; soit en moyenne +505,9 à volume constant. D'où l'on conclut : +507,3 à pression constante, pour $C^6H^6 = 42^{gr}$.

M. Thomsen a trouvé depuis, pour le propylène, +495,2, chiffre inférieur de deux centièmes; ce que j'attribue en partie aux erreurs d'expérience (combustions incomplètes et corrections qui en résultent), en partie au défaut de pureté du gaz.

D'après mes chiffres, on a :

$$C^6(\text{diamant}) + H^6 = C^6H^6, \text{ absorbe : } - 18,3,$$
$$C^6(\text{charbon}) + H^6 = C^6H^6, \quad » \quad - 9,3.$$

11. *Allylène* : C^6H^4. — Sa chaleur de combustion était inconnue. J'ai opéré sur le gaz dérivé de l'acétone chlorhydrique, C^6H^5Cl, et régénéré de sa combinaison cuivreuse. Cinq détonations ont fourni : 473,1; 459,7; 458,3; 473,2; 462,7; moyenne, +465,4 à volume constant; ce qui fait : +466,5 à pression constante.

On déduit de ce chiffre précédent :

$$C^6(\text{diamant}) + H^4 = C^6H^4, \text{ absorbe : } - 46,5,$$
$$C^6(\text{charbon}) + H^4 = C^6H^4, \quad - 37,5.$$

12. Tels sont les résultats observés; je vais les résumer dans un Tableau, puis en tirer quelques conséquences :

Gaz.	Formules.	Chaleur de combustion à pression constante.	Chaleur de formation depuis les éléments.	
			Carbone diamant.	Carbone amorphe d'origine organique.
Hydrogène......	H^2.	69,0		
Oxyde de carbone.	C^2O^2.	68,3	+25,7	+28,7
Cyanogène......	$(C^2Az)^2$ ou C^4Az^2.	262,5	−74,5	−68,5
Formène........	C^2H^4.	213,5	+18,5	+21,5
Méthyle.........	$(C^2H^3)^2$ ou C^4H^6.	388,8	+ 5,7	+11,7
Éthylène........	$(C^2H^2)^2$ ou C^4H^4.	341,4	−15,4	− 9,4
Acétylène.......	$(C^2H)^2$ ou C^4H^2.	318,1	−61,1	−55,1
Éther méthylique.	$(C^2H^3O)^2$.	344,2	+50,8	+56,8
Hydrure de propyl.	C^6H^8.	553,5	+ 4,5	+13,5
Propylène.......	$(C^2H^2)^3$ ou C^6H^6.	507,3	−18,3	− 9,3
Allylène........	C^6H^4.	466,5	−46,5	−37,5

1° Ces nombres montrent d'abord que la chaleur de combustion d'un carbure d'hydrogène n'est jamais égale à la somme de celles de ses éléments. Elle est moindre que cette somme pour les carbures saturés ou forméniques, $C^{2n}H^{2n+2}$; l'écart étant plus grand d'ailleurs pour le formène que pour ses homologues plus élevés : c'est-à-dire que la chaleur dégagée par la formation du formène depuis les éléments est la plus grande, caractère qui s'accorde avec sa stabilité relative.

Pour les hydrures de propylène et d'éthylène, l'écart est à peu près le même. Cet écart constant devient une fraction de plus en plus petite, par rapport à la chaleur de combustion totale, laquelle croît proportionnellement à l'équivalent : le chiffre de l'écart étant supposé constant pour les homologues plus élevés, on pourrait admettre, sans sortir des limites d'erreur des expériences, que la chaleur de combustion de ces carbures tend à se con-

fondre avec la somme de celles du carbone (diamant) et de l'hydrogène qui les forment.

2° La chaleur de formation des autres carbures gazeux est négative, l'écart s'accroissant à mesure que le carbure est moins hydrogéné. En d'autres termes, l'acétylène joue le rôle d'un radical par rapport à l'éthylène et au méthyle; et la même relation existe pour l'allylène, par rapport au propylène et à l'hydrure de propylène. J'ai insisté ailleurs sur ce caractère général de l'acétylène, caractère qui se traduit de la façon la plus nette dans toutes ses réactions. Rappelons, d'ailleurs, que le cyanogène offre le même caractère, sous le double point de vue thermique et chimique.

3° La fixation de H^2 sur l'acétylène dégage $+46,5$;

Sur l'allylène : $+28,2$.

D'après ces chiffres, le caractère propre de la série homologue est plus accentué dans son premier terme, conformément à ce qui a été dit plus haut pour le formène.

4° La fixation de H^2 sur l'éthylène dégage $+21,1$;

Sur le propylène : $+22,8$.

C'est à peu près le même chiffre.

5° Entre deux homologues consécutifs, les écarts des chaleurs de combustion sont :

Dans la série forménique, 175,3 et 164,7;

Dans la série éthylénique, 165,9;

Dans la série acétylénique, 148,4 :

La combustion de C^2(diamant) $+ H^2$ étant 163.

Il est probable que cette dernière valeur se retrouverait de plus en plus vérifiée, à mesure qu'on s'élèverait dans les séries.

6° Les deux gaz dont la composition est la même avec des condensations inégales, l'éthylène et le propylène, sont formés, depuis les éléments, avec des absorptions de chaleur très voisines.

7° Remarquons encore que la chaleur de combustion de

l'éther méthylique est fort voisine de celle de l'éthylène, dont il diffère seulement par les éléments de l'eau.

On pourrait discuter ici la chaleur de formation des alcools au moyen des carbures et tirer de mes résultats bien d'autres conséquences; mais je préfère réserver ce sujet pour un autre Mémoire (p. 232 et suivantes).

C'est ici le lieu de rappeler que le calcul des chaleurs de formation des composés organiques au moyen des chaleurs de combustion est irréprochable en principe, mais qu'il ne doit être employé qu'avec des réserves croissantes; la précision relative diminuant, à mesure que la chaleur de combustion rapportée au poids moléculaire devient plus considérable (*voir* p. 154). En effet, les petites différences entre les nombres absolus, rapportés au poids équivalent, tendent de plus en plus à se confondre avec les erreurs d'expérience, lesquelles peuvent s'élever à un centième ou plus. Par exemple, on ne doit rien conclure d'une différence voisine de 3 à 4 unités dans la série éthylique; de 5 à 6 unités dans la série propylique; de 8 à 10 unités dans la série amylique; de 30 à 40 unités dans la série stéarique. L'erreur probable croît proportionnellement à l'équivalent. Cette remarque doit toujours être présente à l'esprit, lors des déductions tirées des chaleurs de combustion, et spécialement dans tout calcul fondé sur la combinaison de leurs différences au moyen d'un certain système d'équations du premier degré (p. 153). Aussi est-il préférable, dans l'étude thermique des réactions organiques, de les effectuer par voie de transformations directes, entre les corps eux-mêmes et au sein du calorimètre.

RECHERCHES SUR L'ISOMÉRIE : LA BENZINE ET LE DIPROPARGYLE;

Par M. BERTHELOT.

TROISIÈME MÉMOIRE.

1. C'est surtout par l'étude des corps isomères que l'influence de l'arrangement spécial des particules entrées en combinaison peut être discutée, indépendamment de l'influence qu'exercent la nature et la proportion relative des éléments eux-mêmes. Or, la chaleur dégagée mesure la somme des travaux accomplis dans la formation des corps isomères, sans définir d'ailleurs la suite ou la grandeur individuelle de ces travaux. Dès 1863 [1], l'un de nous appela l'attention des chimistes et des physiciens sur les relations thermiques générales qui caractérisent la formation des isomères, relations qu'il demande la permission de résumer.

2. La *polymérie* est assimilable à la combinaison chimique et représente le cas spécial où les deux corps combinés se trouvent identiques; elle est accompagnée de même, le plus souvent, par un dégagement de chaleur.

$2C^{10}H^{10}$ (amylène) = $C^{20}H^{20}$ (diamylène). + $15^{Cal},4$; tous corps gazeux.
$3C^4H^2$ (acétylène) = $C^{12}H^6$ (benzine)... + 171 tous gaz.

L'aptitude à se changer en polymères est surtout marquée dans les composés formés avec absorption de chaleur [2], lesquels contiennent un excès d'énergie, qui les rend comparables à des radicaux effectifs et dès lors éminemment

(1) *Leçon sur l'isomérie*, professée devant la Société chimique de Paris le 27 avril 1863, p. 1-254. Chez Hachette.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VI, p. 352; 1865.

propres à s'unir par addition avec les autres corps. De là résultent, entre autres, les synthèses pyrogénées.

Le formène, au contraire, et les autres corps dont la formation est exothermique, ont perdu trop d'énergie pour présenter la même aptitude à entrer en combinaison ou à se polymériser (1).

3. La *métamérie*, qui comprend l'ensemble des *isoméries* dites *de structure* ou *de position*, peut être rapportée, sous le point de vue thermique, à trois cas fondamentaux, savoir :

1° *La métamérie avec diversité de fonction chimique.* — Le cas le plus net est celui de deux corps résolubles avec une facilité inégale en générateurs plus simples : tels que l'éther méthylformique et l'acide acétique, l'éther acétique et l'acide butyrique ; ou l'éther ordinaire et l'alcool butylique. Or, dans cette circonstance, le corps le plus stable est formé depuis les éléments avec un dégagement de chaleur plus considérable ; sa production au moyen de l'autre isomère serait donc exothermique. Elle dégagerait $+21^{Cal},8$ pour l'éther méthylformique changé en acide acétique : $+40^{Cal}$ pour l'éther acétique changé en acide butyrique ; $+12^{Cal}$ pour l'éther ordinaire changé en alcool butylique. Elle répond en même temps à un accroissement de densité et de point d'ébullition (2).

La formation des corps nitrés, comparée avec celle des éthers nitreux, manifeste les mêmes relations (3).

2° *La métamérie avec similitude de fonction et identité de capacité de saturation.* — L'un de nous, qui a approfondi cette question (4) au point de vue thermique, a montré, par l'étude de divers composés, alcools, al-

(1) Même Recueil, 4e série, t. XII, p. 94 ; 1867.

(2) *Leçon sur l'isomérie*, p. 99. En général, dans la formation des composés chimiques, rapportés à l'état solide ou liquide, la diminution de la volatilité et celle du volume moléculaire sont corrélatives de la chaleur dégagée (p. 100 et 101 ; 1863).

(3) *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XXVIII, p. 532 ; 1877.

(4) *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XXVIII, p. 535 à 539.

déhydes, acides isomères, que la transformation d'un alcool en son isomère dégagerait peu de chaleur, même celle d'un alcool primaire en alcool secondaire; il en serait de même de celle d'un aldéhyde primaire en aldéhyde secondaire, et de celle des acides isomères, tels que l'acide éthylsulfurique changé en acide iséthionique; enfin les réactions semblables des corps métamères dégagent des quantités de chaleur voisines. Pour passer d'un corps donné à un métamère de même fonction et de même capacité de saturation, la somme des travaux accomplis est donc fort petite.

Les travaux ultérieurs de M. Louguinine et de M. Rechenberg confirment ces relations. Elles ne doivent être entendues, d'ailleurs, qu'avec certaines réserves et jusqu'à une certaine limite d'approximation. En effet, les fonctions des corps isomères ne sont presque jamais tout à fait identiques (sauf dans le cas de l'isomérie symétrique); pas plus que les chaleurs de formation elles-mêmes. Mais celles-ci doivent varier d'autant plus que les fonctions sont plus dissemblables.

3° *La métamérie avec similitude dans la fonction chimique et différence dans la capacité de saturation*, autrement dite la *kénomérie* (1), a pour type : le camphène, carbure spécialement apte à former un monochlorhydrate $C^{20}H^{16}HCl$ et à en être régénéré; opposé au terpilène, carbure isomère, spécialement apte à former un dichlorhydrate $C^{20}H^{16}, 2HCl$ et à en être régénéré.

« Il semble (2), écrivait l'un de nous, que ces notions sont susceptibles d'être généralisées et appliquées à l'étude de tout corps incomplet, capable d'offrir plusieurs états isomériques de même condensation, mais correspondant à des capacités de saturation différentes. Ces capacités

(1) *Leçon sur l'isomérie*, p. 113 à 125.
(2) *Ibid.*, p. 120.

doivent répondre, toutes choses égales d'ailleurs, à des dégagements de chaleur d'autant plus grands, à partir des mêmes générateurs, que la capacité de saturation est diminuée davantage, en vertu d'une sorte de contraction du système moléculaire.... »

Les carbures incomplets du premier, deuxième, troisième, quatrième ordre, etc., étant envisagés comme formés par une perte d'hydrogène croissante, H^2, $2H^2$, $3H^2$, $4H^2$, à partir des carbures forméniques $C^{2n}H^{2n+2}$:

« L'édifice moléculaire devient de moins en moins stable, à mesure que les parties vides s'y multiplient. Il doit s'y produire des rapprochements atomiques, capables de faire disparaître une partie des espaces vides. Ces rapprochements diminuent la capacité de saturation, en même temps qu'ils augmentent la stabilité relative du système. Ils doivent se traduire d'ailleurs par des dégagements de chaleur, corrélatifs du travail moléculaire qui s'accomplit au moment où l'édifice stable se constitue. »

Après avoir expliqué, par ces considérations, la stabilité de la benzine et la différence qui existe entre la capacité théorique de saturation correspondant à sa formule (composé incomplet du quatrième ordre), laquelle devrait comporter l'addition de 8 équivalents de brome, de chlore, etc., et son caractère réel de composé en apparence saturé, on ajoutait en 1863 (p. 124) :

« Peut-être obtiendra-t-on un jour, à côté de la benzine, quatre autres carbures isomériques, et tels que l'un représente le composé incomplet du quatrième ordre prévu par la théorie, les autres étant des carbures incomplets du troisième, deuxième et premier ordre, et même d'un caractère tout à fait saturé ».

Les faits qui vont être exposés offrent une vérification singulièrement nette des prévisions rappelées dans les lignes précédentes.

4. En effet, M. L. Henry, de l'Université de Louvain,

dans le cours d'une suite remarquable de travaux sur les composés allyliques et leurs dérivés, a découvert, en 1872, un carbure d'hydrogène, le *dipropargyle*, qui offre précisément la même composition et la même formule que la benzine $C^{12}H^6$; son point d'ébullition est voisin (85° au lieu de 81°). Sa densité est notablement moindre (0,82 au lieu de 0,89). Mais les deux corps se distinguent surtout par leur capacité de saturation et par leur stabilité. Tandis que la benzine rappelle par sa stabilité les carbures forméniques [1] et n'est pas susceptible de polymérie; au contraire, le dipropargyle, corps fort altérable, peut fixer jusqu'à 8 équivalents de brome, conformément à la théorie, et il se polymérise aisément, comme nous le montrerons tout à l'heure. La constitution relative des deux carbures peut être exprimée par les formules suivantes :

Dipropargyle.... $C^6H^2[-][-][C^6H^4(-)(-)]$,

dérivé de l'hydrure de dipropylène

$C^6H^6, (C^6H^8)$, ou $C^6H^2[H^2][H^2][C^6H^4(H^2)H^2]$;

Benzine.......... $(C^4H^2)(C^4H^2)(C^4H^2)$,

dérivée de l'hydrure d'éthylène

$C^4H^2(H^2)(H^2)$ [2].

C'est ce carbure que M. L. Henry a bien voulu mettre spontanément à notre disposition, avec une libéralité dont la Science ne saurait lui être trop reconnaissante. Nous en

---

(1) Cependant elle s'unit directement, dans certaines conditions, au chlore, Cl^6, et au brome, Br^6, à la façon d'un carbure incomplet du troisième ordre.

(2) L'acétylène lui-même résultant de l'assemblage deux par deux des résidus forméniques $C^2H^4-H^3$, et le dipropargyle de l'assemblage trois à trois de ces mêmes résidus, on voit que les deux carbures isomères ont en définitive les mêmes générateurs éloignés; mais l'ordre des combinaisons successives est différent.

avons déterminé les chaleurs de combustion et de formation, comparées avec celles de la benzine.

5. La chaleur de combustion de la benzine a déjà été mesurée par nous (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XIII, p. 15; 1878). Cette substance, placée sur du coton, était vaporisée dans un courant d'air, et le mélange enflammé dans une atmosphère d'oxygène, au sein d'une chambre à combustion en verre. On a dû tenir compte dans cette série de mesures des produits de combustion incomplète (oxyde de carbone et benzine), le nombre calculé d'après le seul poids de l'acide carbonique formé étant nécessairement trop élevé. C'est ainsi que nous avons obtenu :

Pour 78^{gr} de benzine *liquide*......... 776^{Cal}.

Nous avons repris cette mesure dans la bombe calorimétrique. Le mélange de vapeur de benzine et d'oxygène détone aisément. Mais, contrairement à ce qui arrive pour tous les gaz ou vapeurs étudiés par nous jusqu'ici, la combustion n'est pas totale; quelques centièmes échappant, comme le montre la comparaison entre le poids initial de la benzine et le poids final de l'acide carbonique. Il ne se dépose point de charbon : ce qui nous a permis de tenir compte de la portion incomplètement brûlée, en admettant la formation de l'eau et de l'oxyde de carbone.

$C^{12}H^6$ gaz $+ O^{30} = 6C^2O^4 + 3H^2O^2$ liquide a dégagé (corrections faites) :

790,5; 777,7; 778,3; 781,6; 791,3; 779,7;

Moyenne : $+ 783^{Cal},2$ pour la benzine *gazeuse*.

Le calcul, fait d'après CO^2 seul, surpasserait de 10 unités le chiffre précédent; mais ce calcul est évidemment erroné (1).

---

(1) M. Thomsen a donné tout récemment pour la chaleur de combustion de la benzine + 805,8; mais il ne parle pas des produits incomplètement

On tire de là, pour la benzine gazeuse, + 776,0; valeur identique à celle de la combustion ordinaire : identité accidentelle d'ailleurs, les limites d'erreur s'élevant à 8^{Cal} ou 10^{Cal}. En définitive :

C^{12} (diamant) + H^6 = $C^{12}H^6$ gaz, absorbe....... — 12^{Cal}, 2; liq. : — 5,0.
C^{12} (charbon) + H^6 = $C^{12}H^6$ gaz, dégage........ + 5^{Cal}, 8; liq. : + 13,0.

La somme des travaux accomplis dans la formation de la benzine depuis les éléments est donc faible; la chaleur dégagée étant positive ou négative, suivant l'état du carbone pris comme origine.

6. La combustion du dipropargyle a été exécutée également dans la bombe calorimétrique. Elle n'est pas non plus complète, quoi qu'on fasse, et elle donne toujours lieu à un dépôt de charbon. Cette circonstance paraît due à la promptitude avec laquelle le dipropargyle se transforme en polymères sous l'influence de l'échauffement (*voir* plus loin). La comparaison entre le poids initial du carbure et celui de l'acide carbonique permet d'évaluer la portion incomplètement brûlée. Dans les meilleures expériences elle ne surpassait pas 1,9 centième du poids total; mais elle s'est élevée, dans d'autres, jusqu'à six centièmes. Nous avons tenu compte de cette portion, en supposant qu'elle répondait à une portion de carbure dont l'hydrogène seul brûle, avec formation d'eau et précipitation de carbone : ce qui répond mieux aux conditions observées. Nous donnons d'ailleurs aussi la correction faite d'après la même convention que pour la benzine.

La moyenne de dix combustions de dipropargyle

$$C^{12}H^6 \text{ gaz} + O^{30} = 6C^2O^4 + 3H^2O^2 \text{ liquide}$$

a donné + 853,6, en admettant que la partie incomplètement brûlée fournit du carbone et de l'eau;

---

brûlés; leur introduction dans le calcul et les doutes que comporte leur nature véritable expliquent sans doute la différence de 2,2 centièmes que présentent ses déterminations.

Ou + 842,8, en supposant l'oxyde de carbone et l'eau.

Le premier chiffre est évidemment le plus voisin de la réalité.

Cette chaleur de combustion dépasse de près d'un dixième la chaleur de combustion de la benzine. Elle donne pour la chaleur de formation du dipropargyle gazeux

$$C^{12}(\text{diamant}) + H^6 = C^{12}H^6 \text{gaz} : -82,8;$$
$$C^{12}(\text{charbon}) + H^6 = C^{12}H^6 \text{gaz} : -64,8.$$

Le dipropargyle est donc formé avec une absorption de chaleur considérable; de même que l'acétylène (— 61,1), l'allylène (— 46,5), l'éthylène (— 15,4), tous comptés à partir du diamant.

Sa formation théorique au moyen de l'acétylène dégagerait : + 100^{Cal},5.

La formation effective de la benzine par l'acétylène dégage presque le double : + 171,1.

La transformation même du dipropargyle en benzine : dégagerait + 70,6. Elle serait accompagnée par un accroissement de densité (0,89 au lieu de 0,82), les points d'ébullition différant à peine (81° et 85°).

Nous insistons sur le sens et l'ordre de grandeur de ces dégagements de chaleur, plutôt que sur leur valeur absolue.

7. Les essais faits pour changer directement le dipropargyle en benzine n'ont pas donné de résultat; mais ils ont mis en évidence la grande aptitude du dipropargyle à se polymériser, conformément à la théorie.

Chauffé en tube scellé à 225° (six heures), dans une atmosphère d'azote, le carbure s'est changé en un polymère fixe, résineux, insoluble dans l'éther; à peu près comme le styrolène. Ce polymère se décompose et se carbonise par la chaleur, mais sans régénérer de benzine; si ce n'est quelque trace obtenue vers le rouge. La décomposition s'opère brusquement, parfois même avec une sorte d'explosion : c'est-à-dire qu'elle est exothermique [1].

---

[1] Depuis la première publication de notre travail, M. L. Henry nous

Rappelons ici que le polymère de l'acétylène, obtenu sous l'influence de l'effluve, se décompose de même avec explosion par la chaleur ([1]).

A 300° (une heure), le dipropargyle se détruit, avec production d'un grand volume de gaz et d'une matière charbonneuse, sans benzine.

L'acide nitrique fumant l'attaque violemment, en formant des résines nitrées, sans nitrobenzine. L'iode le polymérise, avec production de résines iodées. Au contact de l'acide sulfurique, il noircit et se dissout en grande partie : l'acide étendu d'eau ne reproduit pas de benzine, mais un hydrate volatil, dont l'odeur se confond avec celle de l'oxyde mésitylique, dérivé de l'acétone.

8. En résumé, et d'une manière générale, il y a dégagement de chaleur, c'est-à-dire perte d'énergie :

Soit lorsque plusieurs corps distincts se combinent pour former une substance nouvelle (combinaison proprement dite);

Soit lorsque plusieurs molécules identiques se réunissent pour former une substance plus condensée (polymérie);

Soit enfin lorsqu'un corps doué d'une certaine capacité de saturation se transforme en un corps isomère de même condensation, mais dont l'aptitude à s'unir par addition avec les autres corps est moindre (kénomérie).

Il s'opère alors dans la substance une sorte de saturation interne, qui correspond à l'hypothèse désignée sous le nom d'*échange d'atomicités* entre les éléments. Nos études sur le terpilène, comparé au camphène ([2]), et sur le dipropargyle, comparé à la benzine, donnent à ces notions une

---

a envoyé une matière résineuse, formée spontanément dans un flacon de dipropargyle, à la température ordinaire. Cette matière se comporte comme le polymère signalé dans le texte; elle se décompose aussi avec explosion; mais il est probable qu'elle renferme en même temps des produits d'oxydation.

([1]) Ce Recueil, 5e série, t. XI, p. 68.

([2]) Voir aussi sur les états multiples du carbone : *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IX, p. 476 (1866), et t. XIX, p. 403.

base plus solide et une signification mécanique. On conçoit d'ailleurs que des phénomènes de cet ordre puissent et doivent même se produire dans la formation d'un grand nombre d'autres composés, tels que les oxydes métalliques et les corps connus seulement sous un état unique, dont ces phénomènes diminuent la capacité de saturation ultérieure, prévue par les analogies; ils jouent un rôle très important dans la variation des propriétés physiques et chimiques qui accompagnent l'acte de la combinaison.

SUR LA CHALEUR DE FORMATION DU DIALLYLE;

Par MM. BERTHELOT et OGIER.

QUATRIÈME MÉMOIRE.

1. Le *diallyle*, $(C^6H^5)^2$ ou $C^6H^4(C^6H^6)$, est un carbure découvert par MM. Berthelot et de Luca et étudié depuis par M. Wurtz et par M. L. Henry, qui a bien voulu nous en adresser un échantillon fort pur, avec beaucoup de libéralité. Ses relations avec la série propylique et la variété de ses métamorphoses donnent au diallyle un intérêt particulier. Nous en avons fait l'étude thermique, après l'avoir rectifié de nouveau. Le corps était pesé dans une petite ampoule, sous un poids assez faible pour qu'il pût être réduit entièrement en vapeur dans la bombe calorimétrique remplie d'oxygène, conformément au procédé déjà décrit. Après détonation, on recueillait et on pesait l'acide carbonique, dont le poids a varié entre 0,230 et 0,270. Ce poids s'accordait dans les divers essais, à 1 ou 1,5 pour 100 près, avec celui du diallyle. Pour plus de sûreté, la chaleur de combustion a été évaluée d'après la moyenne des deux dé-

terminations. Trois détonations exécutées sur le corps gazeux ont donné, pour 82^{gr}:

$$906^{Cal},1; \quad 900,8; \quad 900,1;$$

en moyenne, $+902^{Cal},3$ à volume constant; et $+904^{Cal},3$ à pression constante.

La chaleur de combustion des éléments étant 909^{Cal}, leur combinaison:

C^{12} (diamant) $+ H^{10} = C^{12}H^{10}$ gaz, dégage..... $+ 4,7$
C^{12} (charbon)............................ $+ 22,7$

2. Comparons cette chaleur de formation avec celle du dipropargyle, carbure formé par expérience avec le diallyle par perte d'hydrogène, $2H^2$.

$C^{12}H^6$ gaz $+ 2H^2 = C^{12}H^{10}$ gaz, dég... $+87,5$ ou $+43,75 \times 2$

Ce chiffre surpasse la chaleur dégagée par l'hydrogénation des autres carbures connus; car

$C^4H^2 + 2H^2 = C^4H^6$, dégage........ $+ 33,3 \times 2$
$C^6H^4 + 2H^2$...................... $+ 25,5 \times 2$
$C^4H^4 + H^2$....................... $+ 21,1$;

Il approche même de l'union de l'hydrogène avec l'oxygène $(+ 59,0)$.

Comparons encore la formation du diallyle et du dipropargyle, 1° à partir d'un même carbure, le propylène:

$$\begin{cases} 2C^6H^6 = (C^6H^5)^2 + H^2 \text{ dégage....} & +41,3 \\ 2C^6H^6 = (C^6H^3)^2 + 3H^2, \text{ absorbe.} & -15,4 \times 3 \end{cases}$$

tandis que

$$\begin{cases} 2C^2H^4 = (C^2H^3)^2 + H^2, \text{ absorbe...} & -31,3 \\ 2C^2H^4 = (C^2H)^3 + 3H^2.......... & -32,9 \times 3 \end{cases}$$

2° à partir du propylène et de l'allylène respectivement:

$2C^6H^6 = (C^6H^5)^2 + H^2$, dégage........ $+41,3$
$2C^6H^4 = (C^6H^3)^3 + H^2$, dégage........ $+10,2$

On voit que les formations effectuées en vertu d'équations pareilles ne donnent pas lieu nécessairement aux mêmes phénomènes thermiques; pas plus dans la série des carbures d'hydrogène que dans la série des corps élémentaires, métaux ou métalloïdes.

CHALEUR DE FORMATION DE L'ALDÉHYDE ET DU MÉTHYLAL DIMÉTHYLIQUE;

Par MM. BERTHELOT et OGIER.

CINQUIÈME MÉMOIRE.

1. La chaleur dégagée par la transformation des aldéhydes en acides a été mesurée par l'un de nous, il y a quelques années (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IX, p. 174; t. X, p. 369); elle a été trouvée par expérience, tous les corps dissous, égale à + 66,8 pour l'aldéhyde éthylique et à + 70,3 pour l'aldéhyde orthopropylique. Ces mesures, faites par voie humide, sont susceptibles d'une grande exactitude. De là il est facile de passer aux corps purs et gazeux, si l'on connaît leur chaleur de dissolution et de vaporisation. Nous avons déterminé cette fois la chaleur de formation de l'aldéhyde lui-même depuis ses éléments, en opérant sur le corps pesé dans une ampoule et réduit à l'état gazeux dans l'oxygène (p. 166).

2. *Aldéhyde ordinaire* $C^4H^4O^2 = 44^{gr}$. — Quatre détonations ont fourni : 278,5, 275,8, 271,5, 272,5; moyenne + 274,6 à volume constant et + 275,5 à pression constante. Les nombres obtenus sont chacun la moyenne de deux chiffres déduits, l'un de la pesée initiale de l'aldé-

hyde; l'autre de la pesée finale de l'acide carbonique. On a écarté toute expérience où la différence des deux données surpassait un centième. En définitive,

C^4 (diamant) $+ H^4 + O^2$
$= C^4H^4O^2$ gaz, dég. : $+ 50,5$; liq., $+ 56,5$; diss., $+ 60,1$.

3. La chaleur de *formation de l'acide acétique* devient alors

C^4 (diamant) $+ H^4 + O^4 = C^4H^4O^4$ gaz $+ 119,7$;
liquide, $+ 126,6$; solution, $+ 129,1$; dissolution, $+ 126,9$.

La chaleur même de combustion de l'acide acétique liquide devient $+ 199,4$; au lieu de 210,3 trouvés par Favre et Silbermann. L'écart ne surpasse pas les erreurs déjà remarquées dans les chaleurs de combustion de ces auteurs [1]; il s'explique par la difficulté de brûler un corps aussi oxygéné que l'acide acétique. Avec l'acide formique, ils avaient commis une erreur bien plus grande encore.

D'après nos chiffres, on aurait, pour l'oxydation de l'éthylène,

$C^4H^4 + O^2 = C^4H^4O^2$ gaz : $+ 65,9$,
$C^4H^4 + O^4 = C^4H^4O^4$ gaz : $+ 131,1$ ou $+ 65,5 \times 2$,

chiffres sensiblement multiples l'un de l'autre, et qui se retrouvent à peu près dans l'oxydation de l'acétylène

$C^4H^2 + O^8 = C^4H^2O^8$ solide : $+ 258$ ou $+ 64,5 \times 4$.

4. *Méthylal diméthylique*, $C^6H^8O^4$ ou $C^2(C^2H^4O^2)^2$. — Ce composé, très volatil (42°), se prête bien aux expériences de détonation. Nous avons trouvé pour sa chaleur de combustion à volume constant (76gr), en opérant sur des poids voisins de 0gr,160, contrôlés par la pesée de l'acide carbonique à moins d'un centième près : 438,6; 440,0; 441,3;

---

(1) Voir ce Volume, p. 150, 202 et 205.

438,5; en moyenne, + 439,6 à volume constant, et + 440,7 à pression constante, pour le corps gazeux; soit + 433,9 pour le corps liquide.

La *chaleur spécifique* (41°-15°) a été trouvée 0,520 et 0,522; en moyenne 0,521 : ce qui fait + 39,6 pour la chaleur moléculaire.

La *chaleur de dissolution* à 11° (1 partie + 75 parties d'eau) : + 3,2 et + 3,2.

La *chaleur de vaporisation* : 6,90 et 6,76, en moyenne 6,83.

La chaleur de formation depuis les éléments

$$C^6 + H^8 + O^4 = C^6H^8O^4 \text{ gaz} : + 117,3; \text{ liquide}, + 124,1.$$

La production du méthylal diméthylique au moyen de l'alcool méthylique liquide

$$3C^2H^4O^2 \text{ liq.} + O^2 = C^6H^8O^4 \text{ liq.} + 2H^2O^2 \text{ liq. dégage} : + 76,1,$$

chiffre voisin de la chaleur d'oxydation de l'alcool ordinaire avec production d'aldéhyde (+ 70,1).

Observons enfin que les chaleurs de formation et de combustion du méthylal diméthylique ne s'écartent pas sensiblement de celles des deux glycols propyléniques ; la chaleur de combustion de ces corps liquides étant + 431,2 pour le glycol normal et + 436,2 pour le glycol iso, d'après M. Louguinine.

RECHERCHES SUR LES ÉTHERS FORMIQUES;

Par MM. BERTHELOT et OGIER.

SIXIÈME MÉMOIRE.

1. Les éthers composés, formés par l'union des acides organiques et des alcools, sont produits en général avec absorption de chaleur : cette relation a été mise en évidence

par l'un de nous en 1865 (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VI, p. 417), d'après la comparaison des chaleurs de combustion des éthers avec la somme de celles de leurs générateurs : les éthers formiques seuls avaient paru faire exception. Les excès de la chaleur de combustion de la plupart des éthers, tirés des déterminations numériques de Favre et Silbermann, variaient de 5^{Cal} à 23^{Cal} (éther acétique) et jusqu'à 40^{Cal} (éther valérique), soit quatre centièmes environ de la chaleur de combustion elle-même.

2. Toutefois ces inductions sont subordonnées aux erreurs que comporte la mesure des chaleurs de combustion, erreurs que je vais essayer d'apprécier. En effet, la véritable valeur de la chaleur absorbée dans la formation de l'éther acétique est de -2^{Cal} seulement, comme il sera dit plus loin; au lieu de -23, déduit des chaleurs de combustion. On montrera également que la formation des éthers formiques, loin de faire exception, en dégageant $+14^{Cal}$ et $+26^{Cal}$, donne lieu, au contraire, comme celle des autres éthers organiques liquides, à une absorption de chaleur.

Il paraît utile d'insister sur la grandeur des erreurs dont sont susceptibles les mesures de chaleur de combustion, même exécutées par des expérimentateurs très habiles. Dans le cas de l'éther acétique, l'erreur (21^{Cal}), supposée répartie également entre l'éther acétique (chaleur de combustion, 554) et les deux composants (531), s'élève à deux centièmes de chacun de ces chiffres. Si on l'attribuait à l'éther acétique seul, sa valeur relative serait doublée. On a cité précédemment des erreurs analogues, attribuables au caractère toujours incomplet des combustions ordinaires et à la correction mal définie qui en est la conséquence, à la lenteur de ces mêmes combustions, enfin à l'impureté inévitable des composés organiques liquides (*voir* ce Volume, p. 148 et 151).

3. En raison de ces incertitudes, j'ai cherché et trouvé des méthodes plus directes et plus exactes, fondées sur les

réactions de la voie humide, pour mesurer la chaleur dégagée dans les transformations des composés organiques et dans la formation des éthers en particulier. J'ai réussi à les former dans des conditions accessibles aux mesures calorimétriques au moyen des chlorures acides. Quelques éthers même ont pu être décomposés à froid, immédiatement et en sens inverse par les alcalis. Ainsi ont été obtenus les chiffres suivants, dans lesquels les corps sont envisagés sous divers états, comparables entre eux : les états gazeux, liquides et dissous. Je me borne à les rappeler, les expériences ayant été décrites ailleurs (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IX, p. 338).

Éther acétique $C^4H^4(C^4H^4O^4) = C^4H^6O^2 + C^4H^4O^4 - H^2O^2$.

Tous les corps gazeux..........	— 5,5
Tous les corps liquides..........	— 2,0
Tous les corps dissous dans l'eau..	— 1,8

Éther oxalique $\left\{ \begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^4 \end{matrix} \right\} C^4H^2O^8 = 2C^4H^6O^2 + C^4H^2O^8 - 2H^2O^2$.

Tous les corps liquides.......	— 1,9 × 2
Tous les corps dissous dans l'eau.	— 1,75 × 2

Tous ces chiffres sont négatifs ; ce qui confirme la relation signalée, mais en modifiant notablement la valeur de la chaleur absorbée, qui résulterait des chaleurs de combustion.

4. Les méthodes précédentes ne s'appliquent pas aux éthers formiques, attendu que le chlorure formique n'est pas connu. Heureusement l'équivalent de ces éthers, inférieur à celui des éthers acétiques, réduit d'autant l'importance relative des erreurs susceptibles d'être commises sur la mesure de la chaleur de combustion. Leur grande volatilité permet d'ailleurs de mesurer celle-ci par détonation, c'est-à-dire par une méthode qui l'emporte beaucoup en exactitude sur la combustion ordinaire ; elle l'emporte,

dis-je, parce que la transformation en eau et en acide carbonique, au lieu d'être successive et incomplète, est à la fois totale et instantanée (*voir* p. 158).

Nous avons opéré sur l'éther méthylformique et sur l'éther éthylformique, purifiés avec soin et pesés dans de petites ampoules que l'on introduisait dans la bombe calorimétrique. Celle-ci était remplie d'oxygène, l'ampoule brisée pour vaporiser l'éther, et la détonation provoquée d'après la méthode déjà décrite.

On obtient ainsi la chaleur de combustion à volume constant; on en déduit la chaleur de combustion à pression constante (p. 167).

La chaleur de formation de l'éther, depuis ses éléments, se conclut de la comparaison entre sa chaleur de combustion et celle de ses éléments; elle se rapporte à l'état gazeux. Pour pouvoir passer à l'état liquide, nous avons mesuré la chaleur de vaporisation des éthers, ainsi que celle de l'acide formique lui-même, laquelle n'était pas connue avec une précision suffisante. Quant à l'état dissous, il se calcule d'après les chaleurs de dissolution. Voici les chiffres obtenus :

5. Éther méthylformique $C^2H^2(C^2H^2O^4)$. Données numériques. — I. *Chaleur de combustion* (par détonation : corps gazeux). Trois expériences ont fourni (moyenne prise entre le poids même de l'éther initial et son poids calculé d'après celui de l'acide carbonique final), pour $C^2H^2(C^2H^2O^4) = 60^{gr}$: + 237,8, + 235,2, + 241,7.

En moyenne, + 238,2 à volume constant; ou + 238,7 à pression constante.

II. *Chaleur de vaporisation* [1]. — Nous avons trouvé, d'après plusieurs expériences, et la chaleur de vaporisation de l'éther étant rapportée à 60^{gr} : + 6^{Cal},91.

---

[1] L'expérience a été faite avec l'appareil décrit dans l'*Essai de Mécanique chimique*, t. I. p. 292. On a seulement supprimé les deux toiles

On déduit de là pour la chaleur de combustion de l'éther méthylformique liquide : + 231,8. Favre et Silbermann avaient trouvé + 252. La différence, qui s'élève à huit centièmes, ne saurait, je crois, s'expliquer que par l'impureté du corps mis en œuvre par ces auteurs. En effet, avec le nouveau nombre, l'anomalie de la chaleur de formation des éthers formiques, au moyen de l'acide et de l'alcool, disparaît.

III. *Chaleur spécifique* (*liquide*). — Entre 29° et 13°, 0,516 pour l'unité de poids; soit 31,0 pour la chaleur spécifique moléculaire. Le chiffre est à peine différent de la chaleur spécifique moléculaire de l'acide acétique (30,5 entre 45° et 24° d'après Kopp ; 31,3 entre 96° et 26° d'après nous-même).

Cela confirme cette relation connue, que les corps isomères ont sensiblement la même chaleur spécifique, quelles qu'en soient la densité et la fonction chimique : relation approchée qui s'applique également aux corps polymères pris sous le même poids. On prouve ainsi, une fois de plus, que les chaleurs spécifiques ne doivent pas être employées pour déterminer les poids atomiques absolus des corps liquides ou solides.

IV. *Chaleur de dissolution.* — 1 partie d'éther méthylformique a été dissoute dans 33 parties d'eau à 15°, au sein d'un vase clos et plein d'eau. On a obtenu dans deux essais, pour 60^{gr} d'éther : + 1^{Cal},09 et + 1^{Cal},18; en moyenne, + 1^{Cal},13.

V. *Chaleur de formation.* — En admettant + 231,8, la

---

métalliques, destinées à protéger l'écran et la fiole; ces toiles ne sont pas nécessaires, et elles augmentent notablement la correction du réchauffement. Leur suppression, jointe à l'emploi d'un écran recouvrant entièrement la surface ouverte du calorimètre, et à celui d'un agitateur vertical, soulevé par un petit moteur électromagnétique, a permis d'annuler presque entièrement cette correction : ce qui rend les expériences beaucoup plus exactes.

chaleur de formation de l'éther méthylformique depuis ses éléments,

$$C^4 + H^4 + O^4 = C^2H^2(C^2H^2O^4),$$

dégage : état liquide, + 94,2 ; gazeux, + 87,3 ; dissous, + 95,3.

6. Comparons ces chiffres avec la chaleur de formation de l'acide acétique, corps de même composition et condensation.

La formation de l'acide acétique dans l'état liquide dégage + 126,6, et dans l'état gazeux + 119,4.

On voit que la métamorphose de l'éther méthylformique, corps facilement résoluble en ses composants moins carbonés, dans son isomère l'acide acétique, corps plus stable, plus dense, moins volatil, dégagerait + 32,4 dans l'état liquide, + 32,1 dans l'état gazeux. Ainsi une telle transformation, dans laquelle l'état de combinaison des éléments devient plus intime, serait accompagnée par un dégagement de chaleur considérable. J'ai insisté déjà plus d'une fois [1] sur cette relation, fort générale en Mécanique chimique.

7. Pour calculer la chaleur mise en jeu dans la production de l'éther méthylformique, depuis l'acide et l'alcool générateur, il faut connaître la chaleur de formation de ceux-ci.

Nous admettrons pour l'*alcool méthylique*

$$C^2 + H^4 + O^2 = C^2H^4O^2 \text{ gaz : } + 53^{Cal},6\text{; liquide : } + 62^{Cal},$$

d'après la chaleur de combustion donnée par Favre et Silbermann et la chaleur de vaporisation mesurée par Regnault.

8. J'ai donné ailleurs (ce Recueil, 5e série, t. V, p. 317), pour l'*acide formique*,

$$C^2 + H^2 + O^4 = C^2H^2O^4 \text{ liquide, dégage... } \quad + 93,0.$$

---

[1] Leçon professée en 1863 devant la Société chimique de Paris; *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VI, p. 356.

Pour passer à l'acide gazeux, nous avons mesuré la *chaleur de vaporisation*. Deux expériences très concordantes ont fourni pour 46^{gr} : 4,77 et 4,77.

La chaleur spécifique entre 85° et 150° a été trouvée 0,552, ce qui fait pour la chaleur moléculaire : + 25,4.

M. Kopp a donné 0,536 entre 45° et 24°, limites de température plus basses et répondant dès lors à une chaleur spécifique un peu moindre.

D'après cette chaleur de vaporisation, la chaleur de formation de l'acide formique gazeux, depuis les éléments,

$$C^2 + H^2 + O^4 = C^2H^2O^4 \text{ gaz, dégage.} \quad + 88,2 \text{ (1)}.$$

9. D'après cet ensemble de données, la production de l'éther méthylformique, depuis l'acide et l'alcool générateurs,

$$C^2H^2O^4 + C^2H^4O^2 = C^2H^2(C^2H^2O^4) + H^2O^2,$$

Tous les corps gazeux, absorbe.......	— 4,5
Tous les corps liquides, absorbe......	— 8,2
Tous les corps dissous, absorbe.......	— 7,4

valeurs assez grandes pour autoriser à admettre que le signe de la réaction est réellement négatif. Le chiffre relatif à la formation de l'éther méthylformique gazeux diffère peu du chiffre relatif à l'éther acétique (p. 203).

10. Éther éthylformique : $C^4H^4(C^2H^2O^4)$. — I. *Cha-*

---

(1) On tire de là :

$C^2H^2O^4$ liquide	$= C^2O^2 + H^2O^2$ liquide, dégage....	+ 1,7
$C^2H^2O^4$ gaz	$= C^2O^2 + H^2O^2$ gaz, absorbe......	— 3,1

La transformation de l'acide formique en oxyde de carbone et en eau est donc exothermique, avec l'acide liquide, comme l'un de nous l'a démontré directement ; tandis qu'elle serait endothermique avec l'acide gazeux. Au contraire, la métamorphose de l'acide formique gazeux en acide carbonique et hydrogène

$$C^2H^2O^4 \text{ gaz} = C^2O^4 + H^2, \text{ dégage........} \quad + 5^{Cal},8 ;$$

ce qui est également conforme à nos expériences directes.

leur de combustion du corps gazeux (par détonation), rapportée à 74^{gr}.

A volume constant : 397,5; 363,5; 381,4; 394,0; 379,0. En moyenne : + 387,1; soit + 388,0 à pression constante.

II. *Chaleur de vaporisation.* — Trois déterminations ont donné : 7,20; 7,68; 7,40; moyenne : 7,43.

On tire de là, pour la chaleur de combustion de l'éther liquide, + 380,6.

Favre et Silbermann avaient donné : + 391.

Entre les éthers méthylformique et éthylformique liquides, la différence des chaleurs de combustion est + 148,8; celle des alcools méthylique et éthylique, + 156,5; celle des acides formique et acétique, + 140.

III. *Chaleur spécifique.* — On a trouvé 0,510 entre 49° et 14°; 0,511 entre 53° et 14°. M. Kopp a donné 0,513 entre 39° et 20°.

La chaleur moléculaire est 37,7.

IV. *Chaleur de dissolution.* — A 10°, pour 74^{gr}, 1 partie d'éther dans 40 parties d'eau : + 2,1 et + 2,1.

V. *Chaleur de formation :*

$$C^6 + H^6 + O^4 = C^4H^4(C^2H^2O^4)$$ dégage : éther liquide, + 108,4; gazeux, + 181,0; dissous, + 110,5.

Nous admettrons pour l'alcool :

$$C^4 + H^6 + O^2 = C^4H^6O^2$$ gaz : + 60,7; liq. : + 70,5; dissous : + 73,0.

Dès lors

$$C^4H^6O^2 + C^2H^2O^4 = C^4H^4(C^2H^2O^4) + H^2O^2$$ absorbe : tous corps gazeux : — 11,1; liquides, — 13,9; dissous, — 13,5,

toutes valeurs négatives et qui surpassent les erreurs probables.

11. On est donc autorisé à admettre que les éthers formiques, aussi bien que l'éther acétique et les éthers oxa-

liques, sont formés avec absorption de chaleur, depuis l'alcool et l'acide générateur. Cette formation, qui a lieu directement, ainsi que les équilibres qui l'accompagnent, ont été expliqués ailleurs par l'existence des hydrates et alcoolates d'acide, d'alcool et d'éther, et par l'état de dissociation de ces mêmes composés secondaires. Nous ne croyons pas utile de revenir ici sur cette théorie, nous bornant à constater d'une manière plus complète le fait même de la formation endothermique des éthers des acides organiques.

CHALEUR DE FORMATION DU SULFURE DE CARBONE;

Par M. BERTHELOT.

SEPTIÈME MÉMOIRE.

La connaissance de la chaleur de formation du sulfure de carbone complète celle des composés renfermant 2 équivalents de carbone, dont j'ai fait une étude générale. J'ai trouvé (trois expériences), que

$$C^2S^4 \text{gaz} + O^{12} = C^2O^4 + 2S^2O^4$$

dégage : à volume constant, $+ 252^{Cal},8$; à pression constante, $+ 253^{Cal},3$.

J'ai opéré sur un poids connu de sulfure de carbone, pesé dans une petite ampoule scellée que l'on introduisait dans la bombe calorimétrique en platine doublé d'acier (p. 164). Ce poids ($0^{gr},1380$ par exemple) était calculé à l'avance, d'après la capacité de la bombe et la tension de vapeur du sulfure de carbone, de façon que la combustion eût lieu sur le sulfure entièrement gazéifié et en présence d'un excès d'oxygène. L'ampoule introduite et la bombe refermée, on la remplissait d'oxygène pur, en y faisant le

vide, puis en y refoulant de l'oxygène sec. On brisait l'ampoule par quelques secousses. Le sulfure de carbone se changeait en gaz, en vertu de sa tension, laquelle est égale à 244^{mm} à 15°, d'après Regnault; soit un peu moins d'un tiers d'atmosphère. Cela fait, on place la bombe dans le calorimètre, et, après les intervalles de temps voulus, on procède à la détonation.

Ces combustions, étant faites, je le répète, dans ma bombe calorimétrique en platine, ont donné lieu à des doses considérables d'acide sulfurique anhydre, représentant du tiers au sixième du soufre total. On les a déterminées en dosant l'acide sulfureux, dans la bombe même, par une solution titrée d'iode, et l'on en a tenu compte dans le calcul (1). L'introduction de cette solution avait lieu par la vis-robinet de platine, en profitant du vide produit par la détonation.

On déduit des chiffres ci-dessus que la combustion du sulfure de carbone liquide dégage :

$$+246^{Cal},9;\ \text{ou plus exactement} +246^{Cal},6$$

(en tenant compte des chaleurs spécifiques sous les deux états).

Favre et Silbermann avaient trouvé $258^{Cal},5$; mais ils ignoraient la formation de l'acide sulfurique.

Je tire de mes nombres :

C^2(diamant) + S^4 solide = C^2S^4 gaz, absorbe.	−21,1
C^2S^4 liq.	−14,4

Le sulfure de carbone est donc formé avec absorption de chaleur, depuis ses éléments solides; mais il est probable qu'il y aurait dégagement de chaleur, depuis le soufre et le carbone gazeux.

(1) *Voir*, dans ce Recueil, t. XXII, p. 427, le dosage de l'acide sulfurique anhydre gazeux dans la combustion du soufre, ainsi que sa chaleur de formation pour l'état gazeux.

J'ai insisté autrefois sur cette circonstance ([1]), et j'ai montré dans quelles conditions singulières s'opère la synthèse du sulfure de carbone : laquelle a lieu précisément entre les limites de température qui répondent à la dissociation du composé ([2]), et, en outre, avec régénération de carbone sous un état isomérique nouveau, celui de graphite ([3]).

Pour juger des effets produits par la substitution du soufre à l'oxygène, nous observerons que la formation de l'acide carbonique depuis le carbone diamant et l'oxygène gazeux dégage $+ 94^{\text{Cal}}$.

La substitution de l'oxygène gazeux au soufre solide, substitution qui s'opère réellement dans la combustion incomplète,

$$C^2S^4 + O^4 = C^2O^4 + S^4 \text{ solide, dégage donc :}$$
$$94 + 21{,}1 = 115{,}1, \text{ c'est-à-dire } + 57{,}6 \times 2.$$

La même substitution, opérée dans le gaz hydrogène sulfuré,

$$H^2S^2 + O^2 = H^2O^2 \text{ gaz} + S^2 \text{ solide, dégage :}$$
$$+ 59 - 4{,}6 = + 54{,}4,$$

chiffre sensiblement égal à la moitié du précédent;

La substitution de l'oxygène au soufre dans le gaz oxysulfure de carbone,

$$C^2O^2S^2 + O^2 = C^2O^4 + S^2 \text{ solide, dégage :}$$
$$94 - 25{,}8 = + 68{,}2,$$

valeur notablement plus grande, mais qui demeure cependant comprise dans le même ordre de grandeur.

On conclut encore de là que les deux termes successifs de la substitution de l'oxygène au soufre dans le sulfure

---

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XVIII, p. 175; 1869.
([2]) Même Volume, p. 169.
([3]) Même Recueil, 4e série, t. XIX, p. 423.

de carbone gazeux,

$$C^2S^4 + O^2 = C^2O^2S^2 + S^2 \text{ solide} \ldots\ldots\ldots\ldots + 46,9$$
$$C^2O^2S^2 + O^2 = C^2O^4 + S^2 \text{ solide} \ldots\ldots\ldots\ldots + 68,2$$

dégagent par leur formation des quantités de chaleur croissantes.

L'état solide du soufre n'entrave pas ces comparaisons; car il n'a d'autre effet que d'augmenter les nombres d'une quantité proportionnelle au poids du soufre et voisine de $1^{Cal},3$ pour chaque équivalent de soufre.

Les exemples précédents sont les seuls dans lesquels on puisse comparer les chaleurs de formation des composés sulfurés aux oxydes correspondants dans l'état gazeux. Voici quelques termes de comparaison, relatifs à la substitution dans l'état solide :

$$SiS^4 + O^4 = SiO^4 + S^4, \text{ dégage :}$$
$$+179,2 \text{ ou } +89,6 \times 2,$$

valeur une fois et demie aussi grande que pour le carbone.

Pour les métaux, on aurait :

		Par S^2.
$NaS + O = NaO + S$	$+50,1 - 44,2 = +5,9$	11,8
$SrS + O = SrO + S$	$+65,7 - 47,6 = +18,1$	36,2
$CaS + O = CaO + S$	$+66,0 - 46,0 = +20,0$	40,0
$MgS + O = MgO + S$	$+74,9 - 39,8 = +35,1$	70,2
$\frac{1}{3}Al^2S^3 + O = \frac{1}{3}Al^2O^3 + S$	$+65,3 - 20,7 = +44,6$	89,2
$FeS + O = FeO + S$	$+34,5 - 11,9 = +22,6$	45,2
$ZnS + O = ZnO + S$	$+43,2 - 21,5 = +21,7$	43,4
$PbS + O = PbO + S$	$+25,5 - 8,9 = +16,6$	33,2
$HgS + O = HgO + S$	$+15,5 - 9,9 = +5,5$	11,1
$AgS + O = AgO + S$	$+3,5 - 1,5 = +2,0$	4,0

Parmi ces valeurs, les chiffres relatifs aux sulfures d'aluminium et de magnésium, composés que l'eau décompose aussitôt, approchent seuls des chaleurs de substitution du sulfure de silicium et du sulfure de carbone.

Les sulfures de calcium, strontium, fer, zinc, donnent

des valeurs notablement plus faibles, quoique assez considérables. Mais, avec le mercure, l'argent, le sodium, les valeurs de substitution deviennent de plus en plus faibles.

La substitution de l'oxygène au soufre dégage, dans tous les cas cités, de la chaleur : je ne connais d'exception que pour le chlorure de soufre, S^2Cl^2, comparé à l'acide hypochloreux, O^2Cl^2.

Ce dégagement de chaleur joue un rôle important dans le grillage des sulfures métalliques, circonstance dans laquelle il est accru d'ailleurs par la transformation consécutive du soufre en acide sulfureux

$$S + O^2 = SO^2, \text{ dégage : } + 34,6,$$

et même en sulfate métallique

$$S + O^4 + Pb = SO^4Pb, \text{ dégage : } + 107,0;$$

réactions auxiliaires dont l'importance, constatée depuis longtemps par l'observation, peut être expliquée facilement par les principes de la Thermochimie.

En ce qui touche le sulfure de carbone en particulier, sa combustion à l'air donne lieu, suivant les proportions relatives qui se trouvent en présence, aux trois réactions suivantes, qui se développent simultanément sur des portions de matière différentes :

1° Dépôt de soufre :

$$C^2S^4 \text{gaz} + O^4 = C^2O^4 + S^4, \text{ dégage : } + 115,1.$$

2° Formation d'acide sulfureux :

$$C^2S^4 + O^{82} = C^2O^4 + S^2O^4, \text{ dégage : } + 253,3.$$

3° Formation d'acide sulfurique :

$$C^2S^4 + O^{14} = C^2O^4 + S^2O^6 \text{ gazeux, dégage : } + 274,7.$$

Voici un dernier rapprochement, qui joue quelque rôle dans les expériences de synthèse.

L'union du carbone avec l'hydrogène pour constituer le formène :

$$C^2 (\text{diamant}) + H^4 = C^2H^4, \text{ dégage : } + 18^{\text{Cal}},5.$$

Il en résulte que cette combinaison est, au point de vue thermique, intermédiaire entre celle de l'oxygène, laquelle

$$C^2 + O^4 = C^2O^4, \text{ dégage : } + 94,0,$$

et celle du soufre, laquelle

$$C^2 + S^4 \text{ gaz} = C^2S^4 \text{ gaz, absorbe : } -15,9.$$

Il doit être bien plus facile de transformer le sulfure de carbone en formène que l'acide carbonique. C'est en effet ce que vérifient mes expériences. La métamorphose du sulfure de carbone en formène s'effectue aisément par la réaction de cette vapeur mêlée d'hydrogène sulfuré sur le fer ou sur le cuivre (*Chimie organique fondée sur la synthèse,* t. I, p. 32 ; 1860).

Tandis que la transformation de l'acide carbonique en formène ne s'effectue guère que par voie détournée.

SUR LA CHALEUR DE FORMATION DES ÉTHERS FORMÉS PAR LES HYDRACIDES.

Par M. BERTHELOT.

HUITIÈME MÉMOIRE.

1. J'ai entrepris de mesurer la chaleur de formation des éthers que les hydracides engendrent par leur combinaison avec les carbures d'hydrogène et avec les alcools. Je me suis attaché aux trois éthers méthyliques, dérivés des acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, et aux trois éthers éthyliques correspondants : ce qui fournit les éléments

d'une comparaison méthodique entre les deux premières séries organiques. Cette comparaison s'applique à des éthers primaires; elle est complétée par une étude que j'ai publiée précédemment sur les trois éthers d'un autre ordre, dérivés de l'union de l'amylène avec les mêmes hydracides ([1]). J'y ai joint récemment le chlorure de méthylène, ou formène bichloré, et le chlorure d'éthylidène. J'ai pris soin d'ailleurs d'établir les données de mes expériences sur les onze éthers compris dans ces trois séries d'après l'état gazeux, afin de les rapporter aux conditions théoriques les plus nettes.

Je donnerai d'abord les faits, puis j'en tirerai les conséquences.

2. La détermination des chaleurs de formation des éthers d'hydracides offre de grandes difficultés, tant au point de vue des réactions mises en jeu que de leur réalisation expérimentale. Les éthers de l'amylène avaient pu être formés directement, par l'union des hydracides et du carbure d'hydrogène; mais ce procédé n'est applicable ni aux éthers éthyliques, en raison de la lenteur de la combinaison des hydracides avec l'éthylène, ni aux éthers méthyliques, le méthylène étant inconnu jusqu'ici.

L'union directe des alcools méthylique et éthylique avec les hydracides est également trop lente, à la température ordinaire, pour être effectuée dans un calorimètre.

Quant aux méthodes de double décomposition, qui m'ont permis de mesurer les chaleurs de formation des éthers oxaliques et acétiques, et qui s'appliquent en général aux éthers dérivés des acides organiques ([2]), je n'en ai trouvé aucune qui pût être employée calorimétriquement pour les éthers d'hydracides, et cela à cause du caractère mal défini

---

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IX, p. 295, et t. XVII, p. 138.

([2]) *Ibid.*, p. 338.

des états finals. Le perchlorure de phosphore, par exemple, si efficace pour préparer les éthers chlorhydriques, fournit en même temps des acides éthylphosphoriques, dont la nature est mal connue et dont la chaleur de formation paraît difficile à déterminer. On ne saurait davantage recourir aux réactions fondées sur l'emploi simultané du phosphore et de l'iode, ou du brome; toujours en raison de la formation des composés éthylphosphoreux, formation mal définie jusqu'ici, chimiquement et calorimétriquement.

J'ai dû recourir à la mesure des chaleurs de combustion des éthers d'hydracides; conformément à la méthode générale de calcul que j'ai établie en 1865 pour les chaleurs de formation des composés organiques.

A la vérité, la chaleur de formation des corps est ainsi tirée de la différence entre des nombres beaucoup plus considérables; ce qui est toujours un inconvénient (*voir* p. 153). Mais les chaleurs de combustion des composés méthyliques et éthyliques ne sont pas assez fortes pour que les limites d'erreur atteignent l'ordre de grandeur des quantités que l'on en déduit; tandis que cette incertitude tend au contraire à rendre illusoires la plupart des calculs fondés sur les chaleurs de combustion des composés organiques renfermant un grand nombre d'équivalents de carbone.

3. Le principe des expériences étant posé, j'ai procédé à leur réalisation. A ce point de vue, mon détonateur calorimétrique a fourni des facilités que l'on ne trouve pas dans les méthodes de combustion ordinaires. Je doute même que celles-ci soient jamais rendues applicables à la combustion des éthers d'hydracides : spécialement à celle des éthers bromhydriques et iodhydriques, en raison de la mise en liberté, presque toujours simultanée, du corps halogène, de son hydracide, et de l'eau qui s'y combine.

En procédant par détonation, j'ai réussi à écarter ces obstacles, ou à en tenir compte, par divers artifices qui se-

ront signalés en leur lieu. Je regarde cependant comme un devoir d'ajouter que les chaleurs de combustion ainsi déterminées, et par conséquent les chaleurs de formation que l'on en déduit, n'offrent pas tout à fait le même degré d'approximation que les chaleurs de combustion des composés formés simplement de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote ; je ne puis garantir que le soin apporté dans l'exécution de ces délicates expériences.

4. *Éther méthylchlorhydrique* (chlorure de méthyle), C^2H^3Cl. — On a employé ce corps dans l'état gazeux, après en avoir vérifié la pureté par l'analyse eudiométrique. L'éther méthylchlorhydrique pur doit fournir et a fourni en effet, dans mes analyses, son volume d'acide carbonique. Mais la dose d'oxygène consommée dans l'analyse surpasse légèrement la dose théorique, parce qu'il se forme toujours du chlore aux dépens de l'acide chlorhydrique.

Le gaz employé a été préparé par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'alcool méthylique.

On ne doit pas recourir à l'addition de l'acide sulfurique, qui donne toujours naissance à de l'éther méthylique ordinaire. Quant au chlorure de méthyle du commerce, il renferme diverses impuretés qui nous en ont fait écarter l'emploi.

Les détonations ont été exécutées sur un mélange de l'éther et de l'oxygène (ce dernier en léger excès), au sein de la bombe calorimétrique en platine doublé d'acier, à vis-robinet de platine, que j'ai décrite dans ce Recueil (p. 164, *fig.* 4) ; cet instrument n'est attaqué ni par le chlore ni par le brome, ni par les hydracides.

Pour les expériences actuelles, on plaçait à l'avance dans la bombe une ampoule scellée, contenant 3^{gr} à 4^{gr} d'eau et destinée à absorber le gaz chlorhydrique. Avec les éthers iodhydriques cette précaution est superflue, car il ne se produit pas d'hydracide. Avec les éthers bromhydriques, l'explosion étant trop faible pour briser l'ampoule

à coup sûr, on a dû introduire l'eau après coup, par la vis, en profitant de l'aspiration qui résulte de la diminution de pression produite par l'explosion

Le poids de l'éther méthylchlorhydrique était compris entre $0^{gr},269$ et $0^{gr},291$; il était déduit de celui de l'acide carbonique. En le comparant avec le poids de l'acide chlorhydrique étendu, qui demeurait dans la bombe et que l'on dosait, on en a conclu le poids du chlore mis en liberté : celui-ci a varié entre 3,3 et 18,5 centièmes du chlore total. La correction résultante se déduit de la différence entre les chaleurs de formation de l'hydracide, dissous dans la proportion même d'eau qui se trouve dans la bombe, et celle de l'eau liquide : elle n'a pas surpassé $0^{Cal},8$.

On a trouvé les chaleurs de combustion suivantes, rapportées à $50^{gr},5$ d'éther gazeux et à la réaction

$$C^2H^3Cl + O^6 = C^2O^4 + HCl \text{ gaz} + H^2O^2 \text{ liquide :}$$

	Nombre obtenu en présence de l'eau (volume constant).	Acide chlorhydrique supposé gazeux (pression constante).
	Cal	Cal
	169,6	153,2
	176,7	160,3
	169,6	153,2
	175,6	159,2
Moyenne...	+ 172,9	+ 156,5

D'où l'on déduit :

C^2 (diamant) + H^3 + Cl = C^2H^3Cl gaz, dégage .. $+28^{Cal},5$

avec

C^2 (charbon) .... $+31^{Cal},5$

5. *Éther méthylbromhydrique*, C^2H^3Br. — La combustion de ce corps sous la forme de gaz produit un volume égal d'acide carbonique, en absorbant sensiblement

7 équivalents d'oxygène, c'est-à-dire en produisant surtout du brome libre :

$$C^2H^3Br + O^7 = C^2O^4 + 3HO + Br.$$

Ces rapports ont été vérifiés par l'analyse eudiométrique exécutée sur le mercure.

Il se produit cependant quelque peu d'acide bromhydrique; mais la dose d'acide bromhydrique formée dans la bombe calorimétrique même est faible, comme on s'en est assuré par des dosages directs (le brome libre étant dosé par l'acide sulfureux, puis le brome total par le bromure d'argent). Son influence est dès lors négligeable; surtout si l'on remarque que la chaleur de formation de l'hydracide étendu (+ 33,5) est très voisine de celle de l'eau (+ 34,5). J'ajouterai que la combustion totale ne s'opère nettement que pour des proportions voisines des rapports théoriques. Il suffit de doubler le volume de l'oxygène pour atteindre les limites de combustibilité : tantôt alors le mélange ne détone plus; tantôt il brûle incomplètement et en formant des doses notables d'hydracide.

On a opéré avec l'éther pesé dans des ampoules (0gr,510 à 0gr,530) et on a contrôlé le résultat par la pesée de l'acide carbonique.

On a trouvé, à volume constant, toutes corrections faites,

	D'après le poids initial de l'éther.	D'après le poids final de CO^2.
	182,8	176,7
	181,0	180,7
	»	181,9
	»	177,8
Moyenne...	+ 181,5	+ 179,3

La moyenne des deux séries est + 180,4 à volume constant. Mais, les quatre cinquièmes du brome seulement,

ou environ, étant gazeux dans ces conditions, il convient de retrancher — 0,7 pour tout réduire à l'état du métalloïde gazeux; il faut, au contraire, ajouter + 0,7 pour l'évaluation de la chaleur de combustion à pression constante. Celle-ci demeure donc égale à + 180,4.

On en tire :

C^2 (diamant) + H^3 + Br gaz = C^2H^3Br gaz, dégage. .	$+ 17^{Cal},1$
C^2 (charbon).	$+ 20^{Cal},1$

6. *Éther méthyliodhydrique,* C^2H^3I. — Sa combustion a lieu nettement d'après l'équation suivante, vérifiée par des analyses eudiométriques spéciales :

$$C^2H^3I + O^7 = C^2O^4 + 3HO + I.$$

On a trouvé, pour la chaleur de combustion à volume constant, l'éther étant gazeux ($0^{gr},400$ à $0^{gr},500$) :

	D'après le poids initial de l'éther.	D'après le poids final de CO^2.
	185,1	186,7
	190,5	189,0
	»	186,0
	»	188,2
Moyenne. . .	+ 187,8	+ 187,5

La moyenne des deux séries, + 187,65, devient + 188,7 à pression constante.

Ce chiffre, pour l'iode gazeux, se réduit à + 183,3;

D'où l'on tire :

	Cal
C^2 (diamant) + H^3 + I gaz = C^2H^3I gaz, dégage.	+ 14,2
C^2 (charbon).	+ 17,2
C^2 diamant + H^3 + I solide = C^2H^3I liquide, dégage	+ 15,0
C^2 (charbon).	+ 18,0

7. *Éther éthylchlorhydrique,* C^4H^5Cl. — J'ai mesuré la chaleur de combustion de l'éther chlorhydrique gazeux,

en plaçant dans mon détonateur quelques grammes d'eau, afin de ramener l'acide chlorhydrique à un état final bien défini [1]. La quantité d'éther brûlé a été estimée, d'une part, par la pesée de l'acide carbonique, et, d'autre part, par la détermination de l'acide chlorhydrique dans l'eau. Le chlore libre est négligeable.

Ces deux procédés se contrôlent, dès lors. J'ai trouvé pour la réaction à volume constant,

$$C^4H^5Cl\,\text{gaz} + O^{12} + n\,HO = 2\,C^2O^4\,\text{gaz} + HCl\,\text{dis. dans}\,(n+4)\,HO,$$

I. D'après HCl......	+ 326,4	
II. D'après HCl.....	+ 324,0	Moy. : + 326,3.
D'après CO^2.....	+ 328,6	

La moyenne générale, +326,35, doit être accrue de +0,54 à pression constante, ce qui donne +326,9.

En retranchant alors la chaleur de dissolution de HCl, on a en définitive

$$C^4H^5Cl\,\text{gaz} + O^{12} = 2\,C^2O^4\,\text{gaz} + 2\,H^2\,\text{liq.} + HCl\,\text{gaz, dégage :}$$
$$+ 309{,}5.$$

On tire de là

C^4 (diam.) + H^5 + Cl = C^4H^5Cl gaz
dégage.................. + 348 — 309,5 = + 38,5
C^4 charbon.................. + 44,5

C^4H^5Cl liq. dégage.......... + 45,0
C^4 charbon.................. + 51,0

On a encore :

C^4H^4 gaz + HCl gaz = C^4H^5Cl gaz
dégage...................... + 341,4 — 309,5 = + 31,9

8. *Éther éthylbromhydrique*, C^4H^5Br. — La détona-

---

[1] Cette dose était d'ailleurs assez faible pour que son action dissolvante sur le gaz carbonique fût négligeable.

tion de cet éther développe à la fois du brome, produit dominant, et de l'acide bromhydrique, qui peut s'élever jusqu'à 40 centièmes de la quantité théorique.

Tous calculs faits, voici les résultats obtenus pour la réaction à volume constant :

$$C^4H^5Br \text{ gaz} + O^{13} = 2C^2O^4 + 5HO \text{ liq.} + Br \text{ gaz},$$

	D'après le poids initial de l'éther (0,322 à 0,22919).	D'après le poids final de CO^2.
	330,8	329,5
	325,0	»
	324,0	325,4
	331,9	331,9
Moyenne...	+ 327,9	+ 328,9

Pour les deux séries + 328,4 ; soit + 329,5 à pression constante.

On tire de là :

	Cal
C^4 (diamant) + H^5 + Br gaz = C^4H^5Br gaz....	+ 31,0
C^4 (charbon)............................	+ 37,0
Br liquide, C^4H^5Br liquide..................	+ 33,7
C^4 (charbon)............................	+ 39,7

On a encore :

$$C^4H^4 \text{ gaz} + HBr \text{ gaz} = C^4H^5Br \text{ gaz, dégage : } +29,1.$$

9. *Éther iodhydrique,* C^4H^5I. — La chaleur de formation de cet éther n'a pas été mesurée par combustion, sa tension étant trop faible. Mais j'ai opéré par substitution directe, au moyen du brome, et en agissant chaque fois sur 24gr environ d'éther. J'ai vérifié, en redistillant les produits, que la réaction se passe très sensiblement d'après l'équation

$$C^4H^5I \text{ liq.} + Br \text{ liq.} = C^4H^5Br \text{ liq.} + I \text{ solide.}$$

En tenant compte de la portion d'iode qui demeure dissoute dans l'éther bromhydrique, cette réaction a dégagé +9,71 et +9,81; moyenne : +9,76. On déduit de là :

	Cal
C^4 (diam.) $+ H^5 + I$ sol. $= C^4H^5I$ liquide, dégage.	+ 23,9
C^4 (charbon)	+ 29,9
C^4 (diam.) $+ H^5 + I$ gaz $= C^4H^5I$ gaz, dégage . .	+ 22,8
C^4 (charbon)	+ 28,8

On tire encore de là :

C^4H^4 gaz $+ HI$ gaz $= C^4H^5I$ gaz, dégage : + 39,0.

10. La réaction précédente, opérée avec un excès de brome, a dégagé une quantité de chaleur notablement plus grande; ce qui s'explique, attendu que le brome se combine à la fois avec l'iode et avec l'éther bromhydrique.

La dernière combinaison peut être observée directement. Elle a lieu sans substitution et avec un dégagement de chaleur capable de faire bouillir le mélange. En faisant varier les proportions, j'ai trouvé :

	Cal
C^4H^5Br liq. + Br liq., à 9°, dégage . . .	+ 1,4
Br^2 dégage	+ 2,3
Br^3 dégage	+ 3,0

Il se forme ainsi des composés analogues aux perbromures et periodures alcalins (ce Recueil, t. XXI, p. 370), et aux combinaisons supérieures de l'hydrogène avec les éléments halogènes (t. XXII, p. 464).

11. L'iodure d'éthylène, traité par 2 équivalents de brome, produit du bromure d'iode, uni en mélange avec un bromoiodure d'éthylène cristallisé, C^4H^4BrI, volatil, vers 165°, corps que l'on isole (après traitement par SO^2 étendu),

$C^4H^4I^2$ solide $+ Br^2$ liq. $= C^4H^4Br + BrI$, a dégagé. + 13^Cal,9.

L'emploi d'un excès de brome, puis de l'acide sulfureux ramène tout à l'état de $C^4H^4Br^2$.

12. Il conviendrait de comparer maintenant les nombres relatifs à la chaleur de formation des trois séries, dérivées chacune de la réaction des trois éléments halogènes sur un même carbure d'hydrogène :

Série méthylique;
Série éthylique;
Série amylénique.

Ces comparaisons comprennent :

1° La combinaison des trois éléments halogènes avec un même carbure d'hydrogène, jouant le rôle de radical ou de pseudoradical, tel que le méthyle : association qui peut être comparée avec la formation des sels métalliques;

2° La combinaison des trois hydracides avec un même carbure d'hydrogène, tel que l'éthylène, ou l'amylène : combinaison qui peut être assimilée à la formation des sels ammoniacaux;

3° La formation des trois éthers d'hydracides au moyen d'un même alcool, et leur comparaison, tant entre eux qu'avec les éthers des oxacides;

4° La substitution des trois éléments halogènes entre eux et à l'hydrogène, dans un carbure d'hydrogène donné, tel que le formène ou l'hydrure d'éthylène;

5°. La substitution de divers carbures d'hydrogène entre eux, dans la formation des éthers d'hydracides par les éléments halogènes : par exemple, la substitution de l'hydrure d'éthylène au formène, c'est-à-dire le premier degré dans la suite des éthers homologues.

6° La substitution de divers carbures d'hydrogène entre eux, dans la formation des éthers d'hydracides par les hydracides; par exemple la substitution de l'amylène à l'éthylène, substitution accompagnée d'un certain changement dans la fonction, les éthers amyléniques n'étant pas primaires comme le sont les éthers éthyléniques;

7° La substitution de divers alcools entre eux, dans la for-

mation des éthers d'hydracides, spécialement celle des alcools méthylique et éthylique, etc.

On trouvera ces comparaisons exposées dans les deux Mémoires suivants.

SUR LES SUBSTITUTIONS CHLORÉES;

Par MM. BERTHELOT et OGIER.

NEUVIÈME MÉMOIRE.

1. L'étude des effets thermiques produits par la substitution du chlore à l'hydrogène dans les composés organiques est des plus intéressantes; elle a été déjà commencée par l'un de nous, par l'étude du chlorure acétique, comparé à l'aldéhyde, et par celle du chlorure de cyanogène, comparé à l'acide cyanhydrique, puis par celle des éthers chlorhydriques de la série méthylique et de la série éthylique, comparés au formène et à l'hydrure d'éthylène. Nous allons apporter de nouveaux faits, relatifs aux dérivés bichlorés.

2. Le *chlorure de méthylène*, $C^2H^2Cl^2 = 85^{gr}$, (méthylal dichlorhydrique), employé, était pur; il a été rectifié de nouveau au moment des expériences. Nous avons mesuré les propriétés suivantes :

1° *Chaleur spécifique* entre 40° et 15° : 0,288; d'où résulte pour la chaleur moléculaire : 23,2.

2° *Chaleur de vaporisation.* — Deux essais ont donné : 6,42 et 6,37; moyenne, 6,40.

3° *Chaleur de combustion.* — La détonation de ce corps, sous forme gazeuse, produit à la fois du chlore et de l'acide chlorhydrique, la moitié du chlore environ demeurant libre. Ce fait s'observe souvent dans la combustion des corps organiques chlorés : mais la dose de chlore est

d'autant moindre que le composé est plus hydrogéné. Avec l'éther méthylchlorhydrique et le chlorure d'éthylidène, elle est bien moindre qu'avec le chlorure de méthylène; avec l'éther éthylchlorhydrique, elle est presque insensible. Rappelons comment on tient compte de cette circonstance et comment on ramène l'acide chlorhydrique à l'état final de solution étendue. A cet effet, on remarque que la formation de l'acide chlorhydrique étendu, à partir du chlore et de l'hydrogène gazeux, dégage + 39,3; tandis que la formation de l'eau, à partir de la même dose d'hydrogène, dégage + 34,5. Chaque équivalent de chlore libre aurait donc dégagé + 4^{Cal},8 de plus, s'il avait été changé en acide chlorhydrique étendu. Un chiffre proportionnel à celui-là, multiplié par la fraction d'équivalent du chlore réellement mis à nu, doit donc être ajouté à la chaleur de combustion, obtenue sous pression constante. Celle-ci se déduit de la chaleur de détonation à volume constant, en tenant compte du changement réel de la condensation, dans les conditions même de l'observation : ce qui fait une correction de + 0^{Cal},4 pour nos essais. En définitive, les poids brûlés étant voisins de 0^{gr},210, on a obtenu : 142,2; 142,1; 140,7; en moyenne, + 141,7 pour

$$C^2H^2Cl^2 \text{ gaz} + O^4 + \text{eau} = C^2O^4 + 2HCl \text{ étendu}.$$

De là résulte, pour $C^2H^2Cl^2$ gaz + O^4 = C^2O^4 + 2HCl :

+ 107,3 à volume constant;
+ 106,8 à pression constante,

circonstance où il y a, par exception, accroissement de volume.

On tire de ces chiffres la *chaleur de formation*

C^2 (diamant) + H^2 + Cl^2 = $C^2H^2Cl^2$ gaz : + 31^{Cal},2; liq., + 37,6.

La combinaison, $C^2 + HCl = C^2H^2Cl^2$, absorberait : −12,8.

3. Le *chlorure d'éthylidène*, $C^4H^4Cl^2 = 99^{gr}$ (aldéhyde dichlorhydrique), avait été préparé avec le paraldéhyde, puis purifié, et rectifié de nouveau, à point fixe, au moment des essais.

1° *Chaleur spécifique* (50°-13°). — Deux essais : 0,315 et 0,315 ; d'où résulte pour la chaleur moléculaire : 31,2.

2° *Chaleur de vaporisation.* — Deux essais : 6,70 et 6,57 ; moyenne, 6,63.

3° *Chaleur de combustion.* — La combustion s'opère bien ; la dose de chlore mise à nu ne s'élève pas à plus de 5 à 8 centièmes du chlore total. On en a tenu compte.

$$C^4H^4Cl^2\text{ gaz} + O^{10} + \text{eau} = 2C^2O^4\text{ gaz} + 2HCl\text{ dissous} + H^2O^2$$

ont dégagé : + 302,5 et + 301,6, réduits à pression constante ; moyenne, + 302,0. Par conséquent,

$$C^4H^4Cl^2\text{ gaz} + O^{10} = 2C^2O^4 + H^2O^2\text{ liquide} + 2HCl\text{ gaz}$$

dégage : + 267,4 à volume constant, + 267,1 à pression constante.

Le dernier chiffre surpasse de + 160,3 la chaleur de combustion du chlorure de méthylène.

On tire de ces chiffres la chaleur de formation

$$C^4(\text{diamant}) + H^4 + Cl^2 = C^4H^4Cl^2\text{ gaz} : +33{,}9 ;\text{ liq.}, +40{,}5.$$

La formation de ce corps par l'acétylène,

$$C^4H^2 + 2HCl = C^4H^4Cl^2\text{ gaz, dégagerait } +29{,}0 \times 2,$$

chiffre fort voisin de la formation de l'éther chlorhydrique par l'éthylène (+ 31,9).

4. Venons aux *phénomènes de substitution*. D'après nos mesures, dans l'état gazeux,

$$\left\{\begin{array}{ll} C^2H^4 + Cl^2 = C^2H^3Cl + HCl\text{ dégage} \ldots\ldots & +32{,}0 \\ C^2H^3Cl + Cl^2 = C^2H^2Cl^2 + HCl \quad \text{»} \quad \ldots\ldots & +24{,}8 \end{array}\right.$$

$$\left\{\begin{array}{ll} C^4H^6 + Cl^2 = C^4H^5Cl + HCl \quad \text{»} \quad \ldots\ldots & +54{,}8 \\ C^4H^5Cl + Cl^2 = C^4H^4Cl^2 + HCl \quad \text{»} \quad \ldots\ldots & +17{,}4 \end{array}\right.$$

La chaleur dégagée va en décroissant, à mesure que la substitution devient plus avancée, et conformément à la progression connue des points d'ébullition et de la densité. Mais les valeurs thermiques sont fort inégales dans les deux séries méthylique et éthylique.

A fortiori en est-il de même pour des séries et des fonctions différentes. Par exemple, le changement de l'aldéhyde en chlorure acétique, dans l'état gazeux [1],

$$C^4H^4O^2 + Cl^2 = C^4H^3ClO^2 + HCl, \text{ dégage} \ldots\ldots \quad +39{,}4$$

celui de l'acide cyanhydrique en chlorure de cyanogène,

$$C^2AzH + Cl^2 = C^2AzCl + HCl, \text{ dégage} \ldots\ldots\ldots \quad +15{,}8$$

En résumé, la substitution du chlore à l'hydrogène dans les composés organiques donne lieu à des effets thermiques considérables, qui vont en diminuant avec le nombre d'équivalents substitués, et qui varient avec la série et la fonction chimique.

---

[1]) Nous avons trouvé, pour la chaleur de vaporisation du chlorure acétique, 6,20 et 6,17; en moyenne 6,19; et pour sa chaleur spécifique ($50^\circ - 15^\circ$), 0,367.

D'ailleurs,

$$C^4 + H^4 + O^4 = C^4H^4O^4 \text{ liquide dégage} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad +126{,}5$$
$$C^4H^3ClO^2 \text{ liquide} + H^2O^2 \text{ liq.} = C^4H^4O^4 \text{ liq.} + HCl \text{ gaz, dégage.} \quad +5{,}5$$

d'où résulte

$$C^3 + H^3 + Cl + O^2 = C^4H^3ClO^2 \text{ liq. : } +74{,}1; \text{ gaz, } +67{,}9.$$

On a d'ailleurs (*voir* p. 200),

$$C^4 + H^4 + O^2 = C^4H^4O^1 \text{ gaz : } +50{,}5.$$

SUR LA CHALEUR DE FORMATION DU DIMÉTHYLE ET SUR SES RELATIONS AVEC LES SÉRIES MÉTHYLIQUE ET ÉTHYLIQUE;

PAR M. BERTHELOT.

DIXIÈME MÉMOIRE.

I. *Chaleur de formation*. — Le diméthyle, ou hydrure d'éthylène, constitue le lien, à la fois théorique et expérimental, entre la série méthylique, vis-à-vis de laquelle il joue le rôle de radical par sa formule et son origine, et la série éthylique, qu'il développe par des transformations méthodiques. Entre le formène et le diméthyle, les réactions pyrogénées établissent même l'existence de certains équilibres mobiles, où ces deux corps s'engendrent réciproquement.

J'ai mesuré, il y a quelque temps, les chaleurs de formation de divers carbures d'hydrogène, en les tirant de leurs chaleurs de détonation [1]. Ayant trouvé d'abord celle-ci égale à $+388^{Cal},8$ pour le diméthyle, il en résultait $+6^{Cal},2$ pour la chaleur dégagée dans la formation de ce carbure par les éléments.

Quelque doute s'étant élevé dans mon esprit sur l'exactitude de cette valeur, qui me semblait trop faible, j'ai cru devoir faire deux nouvelles déterminations de la chaleur de combustion du diméthyle, et j'ai trouvé : $+389,6$ et $+389,9$;

En moyenne : $+389,75$ à pression constante. Ce chiffre concorde avec la première mesure. J'adopterai la moyenne des deux : $+389,3$.

---

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XC, p. 1243, et 1245; *voir* aussi ce Recueil, p. 176.

Pour obtenir des chiffres aussi élevés, il convient d'employer le gaz de l'électrolyse des acétates, soigneusement purifié d'éthylène (par le brome) et d'oxyde de carbone [par l'emploi d'un volume de chlorure cuivreux acide égal (¹) à celui du mélange gazeux et agité quelque temps avec lui sur le mercure]. L'oxyde de carbone accompagne communément le diméthyle, et sa présence, facile à méconnaître, est particulièrement nuisible : chaque centième de diméthyle remplacé par un volume équivalent d'oxyde de carbone abaisse la chaleur de combustion de $2^{Cal},5$, lorsqu'on la calcule d'après le poids de l'acide carbonique. J'ai vu ainsi, dans des expériences où je n'avais pas soupçonné d'abord la présence de l'oxyde de carbone, la chaleur de combustion apparente tomber jusqu'à $+364^{Cal}$; pour remonter avec le même gaz, purifié cette fois d'oxyde de carbone, jusqu'à $+390^{Cal}$. J'ai pris soin, comme dernier contrôle, de transporter sur le mercure les gaz de la combustion et de vérifier que l'absorption de l'acide carbonique (par la potasse) et celle de l'oxygène excédant (par l'hydrosulfite) ne laissent subsister aucune trace d'oxyde de carbone, d'hydrogène ou d'autre gaz combustible.

Ces vérifications délicates sont d'autant plus nécessaires que la présence de quelques centièmes d'oxyde de carbone ou d'éthylène modifie à peine les résultats de l'analyse eudiométrique.

A fortiori, passera-t-elle inaperçue si l'on se borne à doser le rapport entre le carbone et l'hydrogène : outre que ce genre de dosage manque de sensibilité, l'expérience prouve qu'il fournit toujours des chiffres trop forts pour l'hydrogène (*voir*, entre autres, p. 180 et 181) : un résultat absolument précis pour ce dernier doit faire soupçonner

---

(¹) L'emploi d'un volume moindre de réactif, ou le simple passage du gaz au travers de ce réactif, ne donne lieu qu'à une séparation imparfaite de l'oxyde de carbone.

en réalité un certain déficit d'hydrogène dans le corps analysé, c'est-à-dire la présence de l'oxyde de carbone ou de l'éthylène.

En définitive, j'adopterai, pour la chaleur de combustion du diméthyle, le chiffre + 389,3.

On en tire la chaleur de formation

$$2(C^2 \text{diamant} + H^3) = (C^2H^3)^2, \text{ dégage} \ldots + 5^{\text{Cal}},7.$$

Rappelons maintenant les chaleurs de formation des principaux composés méthyliques et éthyliques, telles qu'elles résultent de mes expériences sur vingt et un de ces composés; puis nous en tirerons divers rapprochements :

Nom du composé.	Éléments.	Formule.	Chaleur dégagée. État gazeux.	Chaleur dégagée. État liquide.
Formène (hydrure de méthyle	C^2(diam.) + H^4	C^2H^4	+ 18,5	»
Diméthyle	2(C^2 + H^3)	$(C^2H^3)^2$	+ 2,85 × 2	»
Diméthylène (éthylène)	2(C^2 + H^2)	$(C^2H^2)^2$	− 7,7 × 2	»
Protohydrure de carbone (acétylène)	2(C^2 + H)	$(C^2H)^2$	− 30,5 × 2	»
Éther méthylchlorhydrique	C^2 + H^3 + Cl	C^2H^3Cl	+ 28,5	»
Id. chloré (chlorure de méthylène)	C^2 + H^2 + Cl^2	$C^2H^2Cl^2$	+ 31,2	+ 37,6
Éther méthylbromhydrique	C^2 + H^3 + Br gaz	C^2H^3Br	+ 17,1	»
Éther méthyliodhydrique	C^2 + H^3 + I gaz	C^2H^3I	+ 14,2	{ + 20,7 I sol. + 15,3
Éther méthylique	2(C^2 + H^3 + O)	$(C^2H^3O)^2$	+ 25,4 × 2	»
Alcool méthylique (d'après F. et S)	C^2 + H^4 + O^2	$C^2H^4O^2$	+ 53,6	+ 62,0
Acide formique	C^2 + H^2 + O^4	$C^2H^2O^4$	+ 88,2	+ 93,0
Éther méthylformique	C^4 + H^4 + O^4	$C^2H^2(C^2H^2O^4)$	+ 87,3	+ 94,2
Méthylal diméthylique	C^6 + H^8 + O^4	$C^2(C^2H^4O^2)^2$	+ 117,3	+ 124,1
Éther éthylchlorhydrique	C^4 + H^5 + Cl	C^4H^5Cl	+ 38,5	+ 45,0
Id. chloré (chlorure d'éthylidène)	C^4 + H^4 + Cl^2	$C^4H^4Cl^2$	+ 33,9	+ 40,5
Ether éthylbromhydrique	C^4 + H^5 + Br gaz	C^4H^5Br	+ 31,0	{ + 37,7 Br liq. + 33,7
Éther éthyliodhydrique	C^4 + H^5 + I gaz	C^4H^5I	+ 22,8	{ + 29,3 I sol. + 24,9
Éther éthylique	2(C^4 + H^5 + O)	$(C^4H^5O)^2$	+ 32,6 × 2	+ 36,0 × 2
Alcool éthylique	C^4 + H^6 + O^2	$C^4H^6O^2$	+ 60,7	+ 70,5
Éther formique	C^6 + H^6 + O^4	$C^4H^4(C^2H^2O^4)$	+ 101,0	+ 108,4
Aldéhyde	C^4 + H^4 + O^2	$C^4H^4O^2$	+ 50,5	+ 56,5
Acide acétique	C^4 + H^4 + O^4	$C^4H^4O^4$	+ 119,7	+ 126,6

Ces nombres sont calculés à partir du carbone supposé dans l'état de diamant; le carbone dans l'état de charbon dégagerait en plus + 3,0 dans la série méthylique; + 6,0 dans la série éthylique.

Quant au carbone gazeux, à partir duquel les chaleurs de formation présenteraient beaucoup plus d'intérêt théorique, on ne peut l'évaluer que par des hypothèses. Si l'on admet, par exemple, que la formation de l'oxyde de carbone doit dégager la moitié de la chaleur totale de formation de l'acide carbonique, on aurait + 42,5 pour la chaleur de transformation du carbone diamant en carbone gazeux [1]. Mais c'est là une pure conjecture.

II. *Relations entre le diméthyle et les composés méthyliques.* — 1. Ces relations sont exprimées surtout par des analyses, ou séparation d'éléments. La transformation du formène en diméthyle a lieu par séparation d'hydrogène et suivant les mêmes rapports de volume que la décomposition des hydracides :

$$2\,C^2H^4 = (C^2H^3)^2 + H^2,\ \text{absorbe} \ldots\ldots \quad -31^{Cal},3.$$

Cette transformation s'effectue réellement vers le rouge entre les gaz libres, comme je l'ai établi par mes expériences, et elle a lieu alors, de même que les dissociations, en vertu de l'énergie calorifique. La chaleur ainsi absorbée n'est pas fort éloignée de celle qui répond à la décomposition du gaz bromhydrique, suivant les mêmes rapports de volume :

$$2\,HBr = Br^2\,\text{gaz} + H^2,\ \text{absorbe} \ldots\ldots \quad -27^{Cal},0.$$

Comparons de plus près ces deux réactions. Elles ont lieu également au rouge, et elles sont limitées l'une et l'autre par des réactions inverses et effectives : dissociation

---

(1) Ce Recueil, 4e série, t. XVIII, p. 175.

simple, réversible d'une façon immédiate dans le cas du gaz bromhydrique, où il n'existe qu'un seul composé ; tandis que la dissociation est plus complexe dans le cas du formène, en raison de l'existence des quatre hydrures de carbone fondamentaux (formène, diméthyle, diméthylène, acétylène), formés suivant la loi des proportions multiples. Chacun est formé avec absorption de chaleur aux dépens de celui qui le précède; mais ils sont liés entre eux par un équilibre pyrogéné et réversible, en vertu duquel les quatre carbures coexistent et se régénèrent réciproquement à la température rouge ([1]).

2. Poussons plus loin ces comparaisons entre le diméthyle et les radicaux simples, et évaluons la chaleur absorbée par la séparation des éléments halogènes : chlore, brome, iode, aux dépens des composés méthyliques; il s'agit toujours de réactions réelles, car la régénération du diméthyle peut être effectuée par les métaux, et elle est dès lors assimilable, à certains égards, à la décomposition d'un chlorure, d'un bromure, d'un iodure métallique.

$2(C^2H^3Cl - Cl) = (C^2H^3)^2$, absorbe ... $-25,6 \times 2$
$2(C^2H^3Br - Br) = (C^2H^3)^2$, absorbe ... $-14,2 \times 2$
$2(C^2H^3I - I) = (C^2H^3)^3$, absorbe ... $-11,3 \times 2$

Ces chiffres, tous relatifs à l'état gazeux, rappellent encore la chaleur absorbée dans la décomposition des hydracides suivant les mêmes rapports de volume, soit :

Pour 2 HCl................ $-22,0 \times 2$
Pour 2 HBr................ $-13,5 \times 2$
Pour 2 HI................ $+1,6$

Ils sont à peine inférieurs à la chaleur absorbée par la décomposition des chlorure, bromure, iodure d'argent (29,0; 27,7; 19,7 par équivalent).

([1]) *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 113.

Ils sont plus voisins encore de la chaleur absorbée par la mise en liberté de poids équivalents des corps halogènes aux dépens des composés du phosphore (23; 14,2; 3,5); ou de l'arsenic (20,3; 15,7; 4,2).

3. Étendons les mêmes rapprochements à la séparation de l'oxygène aux dépens de l'oxyde de méthyle, séparation qui n'a cependant pas lieu d'une manière directe; mais qu'il paraît intéressant de comparer à la décomposition de l'eau.

$2(C^2H^3O-O) = (C^2H^3)^2$, absorberait.. — 44,1 ou — 22,0 × 2;

Ce chiffre est un peu inférieur à la décomposition de l'eau gazeuse (— 59).

Il est voisin de la chaleur de décomposition des oxydes de plomb (25,5), de cuivre (21 et 19,2), de mercure (21 et 15,8), rapportée au même poids équivalent d'oxygène.

4. Enfin la séparation de ce radical composé fictif, que l'on admet dans les alcools, l'*hydroxyle*, étant calculée d'après la chaleur de formation de l'eau oxygénée liquide, on aurait, en partant de l'alcool méthylique également liquide,

$2(C^2H^4O^2 - HO^2) = (C^2H^3)^2$, absorbe.... — 40 × 2.

Or une réaction analogue effectuée sur l'eau elle-même

$2(H^2O^2 - HO^2) = H^2$, absorberait..... — 45,7 × 2

5. L'ensemble de ces chiffres montre que les relations thermiques, calculées entre le diméthyle et les composés méthyliques qui le régénèrent, ne sont pas fort différentes de celles qui existent entre l'hydrogène, ou les métaux facilement réductibles, et leurs combinaisons binaires. Mais il y a entre les deux ordres de réactions cette différence essentielle que l'hydrogène et les métaux jouent le rôle de radicaux réels, au double point de vue de l'analyse et de la synthèse; tandis que le diméthyle, formé réellement par analyse aux dépens des composés méthyliques, ne les régénère point en général par des synthèses directes : c'est un radical fictif.

Cependant le diméthyle joue encore le rôle de radical jusqu'à un certain point vis-à-vis du formène, puisqu'il le régénère au rouge, en vertu d'un cycle de réactions réversibles. A cet égard, on peut remarquer la transition qui existe entre les radicaux simples, le cyanogène et le diméthyle.

Le cyanogène, en effet, produit par analyse, régénère par synthèse directe l'acide cyanhydrique ([1]) et les cyanures métalliques; mais il est aussi transformable, en certains cas, en composés éthyliques, dans lesquels le carbone est aussi condensé que dans le cyanogène, et par conséquent deux fois autant que dans l'acide cyanhydrique. C'est ainsi que l'hydrogénation du cyanogène par l'acide iodhydrique développe l'hydrure d'éthylène; et son hydratation, l'acide oxalique. Néanmoins, la régénération des cyanures est le cas normal pour le cyanogène, et celle des composés deux fois plus condensés, l'exception. Pour le diméthyle, au contraire, la régénération des composés condensés est le cas normal, celle de l'hydrure de méthyle, l'exception.

III. *Relations entre le diméthyle et les composés éthyliques.* — 1. Ces relations sont directes et exprimées principalement par des substitutions et par des décompositions. Passons-les en revue.

1. Au point de vue des décompositions, il suffit de rappeler que le diméthyle peut être privé de l'hydrogène, pris soit dans la proportion d'un double équivalent, H^2, ce qui engendre le diméthylène, autrement dit l'éthylène

$$(C^2H^3)^2 - H^2 = (C^2H^2)^2 \quad \text{ou} \quad C^4H^4;$$

soit dans la proportion de $2H^2$, ce qui engendre le protohydrure de carbone, autrement dit l'acétylène

$$(C^2H^3)^2 - 2H^2 = (C^2H^2) \quad \text{ou} \quad C^4H^2.$$

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XVIII, p. 373.

Ces réactions sont toutes deux endothermiques, comme les décompositions en général. Elles s'effectuent directement dans des conditions de dissociation réversibles sous l'influence de la chaleur; elles s'effectuent également par voie indirecte et à température plus basse, par l'intermédiaire des composés chlorés, bromés ou iodés. Nous nous bornerons à rappeler ici ces réactions, malgré leur importance, les ayant déjà discutées à diverses reprises.

2. Examinons maintenant les substitutions. Soit d'abord la formation des éthers éthyliques d'hydracides, dans l'état gazeux :

$$\left\{\begin{array}{ll} C^4H^6 + Cl^2 = C^4H^5Cl + HCl, \text{ dégage}\ldots\ldots & +54,8 \\ C^4H^6 + Br^2 = C^4H^5Br + HBr\ldots\ldots\ldots\ldots & +38,8 \\ C^4H^6 + I^2 = C^4H^5I + HI\ldots\ldots\ldots\ldots & +16,3 \end{array}\right\}$$

$$\left\{\begin{array}{ll} H^2 + Cl^2 = 2HCl\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & +44,0 \\ H^2 + Br^2 = 2HBr\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & +27,0 \\ H^2 + I^2 = 2HI\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & -1,6 \end{array}\right\}$$

Les chaleurs dégagées vont en diminuant, du chlore au brome et à l'iode, et cela suivant des différences analogues, mais en demeurant toujours plus grandes dans la série éthylique.

3. La série forménique au contraire donne des chiffres moindres que la série éthylique et même que la série hydrogénée :

$$\begin{array}{ll} C^2H^4 + Cl^2 = C^2H^3Cl + HCl\ldots\ldots\ldots\ldots & +22,0 \\ C^2H^4 + Br^2 = C^2H^3Br + HBr\ldots\ldots\ldots\ldots & +12,1 \\ C^2H^4 + I^2 = C^2H^3I + HI\ldots\ldots\ldots\ldots & -5,1 \end{array}$$

On voit par là qu'une même réaction de substitution dans les deux séries hydrocarbonées ne répond pas aux mêmes quantités de chaleur; pas plus que dans les séries formées par deux métaux différents.

4. Il en résulte que les relations thermiques qui peuvent exister entre les carbures holomogues ne se conservent pas d'une manière nécessaire entre leurs dérivés; bien que la

ressemblance de ceux-ci doive aller croissante, à mesure que la différence constante nC^2H^2 s'accumule.

5. On a encore, dans l'état gazeux, pour la formation des éthers simples,

$$2(C^2H^4 + O^2) = (C^2H^3O)^2 + H^2O^2 \ldots\ldots \quad +36,4$$
$$2(C^4H^6 + O^2) = (C^4H^5O)^2 + H^2O^2 \ldots\ldots \quad +56,4$$

6. Les *substitutions simples* d'un corps halogène à un autre, substitutions qui s'effectuent d'une manière directe et immédiate, dégagent (état gazeux) dans la série hydrogénée (hydracides),

Cl à Br	+ 8,5
Cl à I	+ 22,8
Br à I	+ 14,3;

dans la série méthylique (éthers),

Cl à Br	+ 11,4
Cl à I	+ 14,3
Br à I	+ 2,9;

dans la série éthylique (éthers),

Cl à Br	+ 7,5
Cl à I	+ 15,7
Br à I	+ 8,2;

On voit que le signe thermique des réactions demeure dans tous les cas le même que dans la série des composés métalliques : les valeurs numériques d'ailleurs se rapprochent plutôt des métaux tels que l'argent, le cuivre, le plomb, le mercure, que des métaux alcalins.

3. La formation des éthers des hydracides au moyen des alcools dégage, dans la série méthylique (tous corps gazeux).

$$C^2H^4O^2 + RCl = C^2H^3R + H^2O^2,$$

Éther chlorhydrique	+ 11,9
Éther bromhydrique	+ 9,0
Éther iodhydrique	+ 19,5

dans la série éthylique (état gazeux)

$$C^4H^6O^2 + RCl = C^4H^5R + H^2O^2,$$

Éther chlorhydrique........................	+ 14,8
Éther bromhydrique........................	+ 15,8
Éther iodhydrique........................	+ 21,1

Il y a donc un dégagement de chaleur très notable dans tous les cas : les éthers éthyliques l'emportant un peu sur les éthers méthyliques d'une part, et d'autre part les éthers iodhydriques surpassant les éthers des autres hydracides : ce qui s'accorde avec la formation plus rapide de l'éther iodhydrique, constatée par M. Villiers.

4. La formation des éthers par simple addition, au moyen des carbures d'hydrogène et des hydracides,

$C^4H^4 + HCl$, dégage........................	+ 31,9
$C^4H^4 + HBr$........................	+ 32,9
$C^4H^4 + HI$........................	+ 39,0

De même le chlorure d'éthylidène, supposé formé au moyen de l'acétylène,

$C^4H^2 + 2HCl$, dégage.............. $+ 29,0 \times 2$

Ces nombres sont voisins, sans être identiques; à peu près comme les chaleurs de formation des sels ammoniacaux (solides) des mêmes hydracides :

$$+ 42,5, \quad + 45,6 \quad \text{et} \quad + 44,2$$

L'ordre de grandeur des chaleurs dégagées dans les deux groupes serait à peu près le même, si l'on pouvait rapporter la formation des éthers à l'état solide. Dans l'état liquide, elles deviennent pour ces derniers : 38,3, 39,5, 46,5.

La chaleur de formation des éthers d'oxacides organiques est d'ordinaire beaucoup plus faible, comme on pouvait le prévoir. On a, par exemple, pour l'éther acé-

tique gazeux, depuis l'éthylène et l'acide gazeux, + 11,2 seulement.

Au contraire, la formation du bromure d'éthylène gazeux, avec ses composants gazeux,

$$C^4H^4 + Br^2 = C^4H^4Br^2,$$

dégage une quantité de chaleur (+ 29,1) peu différente de l'éther bromhydrique (+ 32,9), dans les mêmes rapports de volume.

Observons encore que les chaleurs de formation des éthers éthyliques des hydracides formés par l'éthylène (éthers primaires) surpassent beaucoup celles des éthers formés par l'amylène. En effet, dans l'état gazeux,

$C^{10}H^{10}$ + HCl, dégage..................	+ 16,9
$C^{10}H^{10}$ + HBr..........................	+ 13,2
$C^{10}H^{10}$ + HI..........................	+ 10,6

L'écart est du même genre que celui qui distingue les sels ammoniacaux des acides forts (AzH^3 + HCl : + 42,5) des sels des acides faibles (AzH^2 + HCy : + 20,5) : relation conforme aux stabilités relatives des deux groupes d'éthers, aussi bien que des deux groupes de sels ammoniacaux.

Je ne poursuivrai pas plus loin ces conséquences, que chacun multipliera au gré de ses théories propres ; celles que je viens de présenter et beaucoup d'autres sont susceptibles d'être tirées des chaleurs de formation des éthers des hydracides et des divers composés méthyliques et éthyliques énumérés dans le présent Mémoire.

SUR LA FORMATION THERMIQUE DES CARBURES PYROGÉNÉS.

Par M. BERTHELOT.

ONZIÈME MÉMOIRE.

J'ai démontré que la benzine est formée depuis l'acétylène avec un dégagement de chaleur considérable :

$3C^4H^2 = C^{12}H^6$ liquide, dégage............ $+178^{Cal},3$

soit $+59^{Cal},4$ par équivalent d'acétylène polymérisé.

Cela résulte de ce que l'acétylène est formé depuis les éléments avec une absorption de chaleur (—61,1) bien plus grande que la benzine (—5), d'après mes expériences (ce Volume, p. 181 et 194).

M. Rechenberg ayant récemment mesuré la chaleur de combustion et, par suite, la chaleur de formation de la naphtaline (—42) et de l'anthracène (—115), carbures qui sont engendrés également par la polymérisation de l'acétylène d'après mes expériences synthétiques (1), il m'a paru intéressant de calculer la chaleur dégagée par la formation de ces carbures à partir de l'acétylène.

D'après ces nombres,

$5C^4H^2 = C^{20}H^8$ solide $+ H^2$, dégage........ $+263^{Cal},5$

soit $+52^{Cal},7$ par équivalent d'acétylène condensé. Ce chiffre doit être porté vers $+57^{Cal}$ environ pour l'hydrure de naphtaline ou pentacétylène $C^{20}H^{10}$, d'après les chiffres (+21,1 et +22,8) que j'ai obtenus pour la formation des hydrures d'éthylène et de propylène, au moyen de l'éthylène et du propylène respectivement.

(1) Ce Recueil, 4e série, t. XII, p. 5, 20, 27, 52, 59, 62; 1867.

De même, l'hydrure d'anthracène ou heptacétylène et l'anthracène résultent, d'après mes expériences synthétiques, de 7 molécules d'acétylène condensées. Or,

$$7C^4H^2 = C^{28}H^{10}\text{(anthracène sol.)} + 2H^2, \text{ dégage } \quad +312^{Cal},7$$

et par conséquent $7C^4H^2 = C^{28}H^{14}$ solide, dégagerait :

$$+355^{Cal} \text{ ou } +51^{Cal} \text{ environ,}$$

en admettant les mêmes chiffres que précédemment pour chaque H^2 fixé sur l'anthracène ;

Ou $+54^{Cal}$, si l'on préfère adopter pour l'hydrogénation de l'anthracène une valeur voisine de la chaleur (+66,8) dégagée dans la transformation de l'acétylène en hydrure d'éthylène, par une fixation semblable de $2H^2$.

Tous ces nombres sont fort voisins. Sans en garantir la valeur tout à fait rigoureuse, ils ne m'en ont pas moins paru intéressants à noter, comme expliquant la synthèse effective des carbures pyrogénés par l'acétylène, et comme montrant l'étroite parenté des carbures polyacétyléniques : c'est là ce qui rend ces nombres susceptibles de se prêter à de nouvelles prévisions.

Pour mieux faire entendre combien est considérable le dégagement de chaleur développé par la condensation de l'acétylène, il suffira d'observer que chaque molécule d'acétylène, combinée dans la formation des carbures pyrogénés, développe une quantité de chaleur approchant de celle que produit l'union de l'oxygène, soit avec l'hydrogène pour former l'eau gazeuse ($+59^{Cal}$ pour O^2), soit avec l'éthylène pour former l'aldéhyde (+69,5) ou l'acide acétique ($+67,5 \times 2$ pour O^4). Une si grande perte d'énergie explique, je le répète, la synthèse directe, le caractère relativement saturé et la stabilité des carbures pyrogénés [1].

---

(1) *Voir* ce Recueil, 4e série, t. XII, p. 94; 1867.

RECHERCHES SUR LES ALCALIS ORGANIQUES;

Par M. BERTHELOT.

DOUZIÈME MÉMOIRE.

1. L'étude thermique des alcalis organiques est à peine ébauchée : ce que nous savons à cet égard est dû principalement aux travaux de M. Louguinine [1] sur les alcalis aromatiques, dans les trois séries isomères, et sur les alcalis substitués, chlorés, nitrés, amidés. M. Thomsen a publié aussi des expériences sur la chaleur de neutralisation de quelques alcalis. Mais la chaleur de formation des alcalis organiques n'a jamais été mesurée.

2. J'ai entrepris cette détermination pour les alcalis susceptibles de prendre l'état gazeux à la température ordinaire, et j'ai mesuré la chaleur de combustion de deux d'entre eux, par détonation, dans ma bombe calorimétrique. Les seuls que j'aie pu obtenir purs sont : l'éthylamine, achetée chez M. Kahlbaum, de Berlin [2];

Et la triméthylamine, que M. Vincent, avec une rare obligeance, avait bien voulu mettre à ma disposition en quantités considérables, lors de la dernière Exposition universelle. J'en ai profité pour pousser plus loin l'étude de cette base, qui m'a fourni des résultats inattendus, quant à son hydratation et à son énergie relative.

3. *Analyse.* — La pureté de ces alcalis a été vérifiée par l'analyse eudiométrique, procédé plus sensible que

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XVII, p. 229.

(2) La méthylamine du même fabricant renfermait au contraire 25 pour 100 de diméthylamine dans un échantillon; 39 pour 100 dans un autre acheté à une époque différente; d'après les analyses eudiométriques que j'ai faites sur le corps gazeux.

l'analyse pondérale pour de tels composés. Voici les résultats en volume :

	Volume du gaz.	CO^2 produit.	Azote.	Diminution totale après combustion et absorption de CO^2.
	Éthylamine.			
Trouvé..	100	201	50,5	428
Calculé..	100	200	50	425
	Triméthylamine.			
Trouvé..	100	302	50	580
Calculé..	100	300	50	575

4. *Chaleur de combustion de l'éthylamine.* — J'ai procédé en suivant exactement la même marche que pour l'acide cyanhydrique ; c'est-à-dire en opérant sur un poids connu d'alcali liquide, renfermé dans une ampoule scellée. Comme contrôle, on a pesé l'acide carbonique. Dans les détonations, il ne s'est pas formé d'acide cyanhydrique, et seulement des traces négligeables de composés nitreux.

Quatre détonations, faites sur des poids de base compris entre $0^{gr},110$ et $0^{gr},120$, ont fourni, vers $20°,5$, avec l'éthylamine gazeuse ($C^4H^7Az = 45^{gr}$), à volume constant, en tenant compte de l'eau vaporisée),

$$C^4H^7Az + O^{15} = 2C^2O^4 + 7HO \text{ liquide} + Az.$$

	D'après le poids initial de l'alcali.	D'après le poids final de l'acide carbonique.
	Cal	Cal
	416,3	413,0
	409,3	403,3
	400,7	406,4
	402,7	416,4
Moyenne..	407,2	409,3

La moyenne générale, + 408,5, doit être accrue de 1,2,

pour passer à la chaleur de combustion ordinaire sous pression constante; ce qui fait $+409^{Cal},7$.

Ce nombre comporte une limite d'erreur voisine de $\pm 4^{Cal}$, incertitude qui se retrouve dans les déductions suivantes.

La chaleur de combustion des éléments étant $+429,5$, on a :

Depuis les éléments :

C^4 (diamant) $+ H^7 + Az = C^4H^7Az$ gaz............	$+19,8$
C^4 (charbon)................................	$+25,8$

Depuis l'ammoniaque :

C^4 (diamant) $+ H^4 + AzH^3 = C^4H^7Az$ gaz.........	$+7,6$
C^4 (charbon)................................	$+13,6$

Depuis l'éthylène :

$C^4H^4 + AzH^3 = C^4H^7Az$ gaz.....................	$+23,0$

Depuis l'alcool :

$C^4H^4(H^2O^2)$ gaz $+ AzH^3$ gaz $= C^4H^7Az$ gaz $+ H^2O^2$ gaz.	$+6,1$

5. *Dissolution dans l'eau.* — Deux expériences, faites à 19°, sur des poids d'éthylamine gazeuse respectivement égaux à $2^{gr},555$ et $2^{gr},415$ et dissous dans 400^{gr} d'eau, ont donné, pour C^4H^7Az (45^{gr}) : $+12,92$ et $+12,90$; moyenne, $+12,91$.

Ce chiffre l'emporte de moitié sur l'ammoniaque.

6. *Formation des sels dissous, à 19°.*

C^4H^7Az ($1^{éq} = 7^{lit}$)	$+ HCl$	($1^{éq} = 2^{lit}$) dégage..	$+13,2$
»	$+ C^4H^4O^4$	» »	$+12,9$
»	$+ SO^4H$	» »	$+15,2$

chiffres intermédiaires entre ceux que fournissent la potasse et l'ammoniaque.

7. *Chaleur de combustion de la triméthylamine.* — Trois détonations, faites sur des poids de base compris entre $0^{gr},112$ et $0^{gr},186$, ont fourni pour C^6H^9Az (59^{gr}), à volume constant,

$$C^6H^9Az + O^{21} = 3C^2O^4 + 9HO \text{ liquide} + Az.$$

D'après le poids initial : 586,3 ; 583,5 ; 601,1 ; moyenne, + 590,3.

D'après le poids final de l'acide carbonique, en moyenne + 591,7.

La moyenne générale est + 590,5 ; ce qui donne pour la chaleur de combustion à pression constante : + 592,0 ; avec une limite d'erreur voisine de $+ 6^{Cal}$, incertitude qui s'applique aux déductions suivantes.

Depuis les éléments :

C^6 (diamant) + H^9 + Az = C^6H^9Az gaz	— 9,5
C^6 (charbon)	— 0,5

Depuis l'ammoniaque :

C^6 (diamant) + H^6 + AzH^3 = C^6H^9Az	+ 2,7
C^6 (charbon)	+ 6,3

Depuis l'alcool méthylique :

$3C^2H^2[H^2O^2]$gaz + AzH^3 = $(C^2H^2)^3AzH^3$ + $3H^2O^2$gaz.	—7,3×3

J'insiste sur les limites d'erreur que comporte ce genre de calcul, afin de prévenir toute illusion. Les déductions précises, tirées des chaleurs de combustion, ne sont réellement valables que pour des chaleurs de combustion peu élevées, ou pour des différences très considérables.

8. *Dissolution dans l'eau.* — Trois expériences, faites

vers 20°, sur des poids de base respectivement égaux : à 4gr,753, 4gr,994, 4gr,633 et dissous séparément dans 400gr d'eau, ont fourni pour

C^6H^9Az (59gr) gazeuse + 270 H^2O^2 environ :
+ 12,82; + 12,76; + 13,2; en moyenne + 12Cal,90.

Ce chiffre, égal à la chaleur de dissolution de l'éthylamine, accuse dans les deux bases une affinité toute spéciale pour l'eau. Cette affinité peut être mise en évidence plus nettement encore pour la triméthylamine, par les expériences de dilution.

Une liqueur saturée vers 19° renfermait 409gr, 6 de base par litre ou 478gr par kilogramme. Sa densité était : 0,858 à 16°. Elle répondait à $C^6H^9Az + 7,17HO$.

Étendue avec trente fois son volume d'eau, elle a dégagé :

+ 3Cal,89 à 19°.

Dans d'autres essais

($C^6H^9Az + 7,50HO$) diluée jusqu'à 250 H^2O^2 a dégagé....		+ 3,85
($C^6H^9Az + 23,7HO$) à 20° (D = 0,944)	Id.	+ 1,44
($C^6H^9Az + 54HO$) à 22°	Id.	+ 0,41
($C^6H^9Az + 105HO$) à 22°	Id.	+ 0,14
($C^6H^9Az + 210HO$) à 22°	Id.	+ 0,00

On voit que C^6H^9Az, en s'unissant à 7,17HO, dégage + 9Cal,0.

On rappellera ici que pour l'ammoniaque une solution renfermant ($AzH^3 + 7HO$) par sa dilution ultérieure, dégage : + 0,32,

($AzH^3 + 19HO$) seulement, + 0,02;

Ces chiffres montrent que l'ammoniaque a bien moins de tendance que la triméthylamine à former des hydrates. La grandeur de la chaleur de dilution de cette dernière base

concentrée est double de celle de la potasse et de la soude, au degré équivalent, et tout à fait comparable à la chaleur de dilution des hydracides.

De tels chiffres traduisent la formation de certains hydrates successifs (*Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 151, 167).

9. *Formation des sels dissous.* — J'ai trouvé à 21° :

$C^6H^9Az(1^{éq} = 5^{lit})$	$+ HCl(1^{éq} = 2^{lit})$	$+ 8,9$
»	$+ C^4H^4O^4(1^{éq} = 2^{lit})$	$+ 8,3$
»	$+ SO^4H(1^{éq} = 2^{lit})$	$+ 10,9$

Comme contrôle, par double décomposition réciproque :

$C^6H^9Az(1^{éq} = 2^{lit}) + KCl(1^{éq} = 2^{lit})$	$+ 4,40$	$N - N' = + 4,7$
$KO(1^{éq} = 2^{lit}) + C^6H^9Az, HCl(1^{éq} = 2^{lit})$ ..	$- 0,28$	

La chaleur dégagée par l'union de la potasse avec l'acide chlorhydrique surpasse donc de $+ 4,7$ celle que dégage la triméthylamine; ce qui donne, pour l'union de cette base dissoute avec l'acide chlorhydrique étendu, $+ 9,0$; chiffre concordant avec le précédent.

On voit aussi, par les expériences numériques précédentes, que la potasse déplace entièrement, ou à peu près, la triméthylamine dissoute de ses composés acides; cependant il semble qu'il y ait quelque indice de partage.

J'ai trouvé encore :

$C^6H^9Az(1^{éq} = 2^{lit}) + AzH^3, HCl(1^{éq} = 2^{lit})$.	$- 2,33$	$N - N' = + 3,50$
$AzH^3(1^{éq} = 2^{lit}) + C^6H^9Az, HCl(1^{éq} = 2^{lit})$.	$+ 1,17$	

d'où l'on déduit, pour la chaleur de neutralisation de la triméthylamine par l'acide chlorhydrique : $+ 8,95$.

Les trois valeurs trouvées : 8,9; 9,0; 8,95; sont concordantes. Elles sont plus faibles d'un tiers à peu près que les chaleurs de neutralisation de la potasse par les acides correspondants; et même inférieures aux chiffres obtenus avec de l'ammoniaque, leurs valeurs numériques

se rapprochent au contraire des chaleurs de neutralisation de l'oxyammoniaque et de l'aniline, bases beaucoup plus faibles que l'ammoniaque, par les mêmes acides.

On a trouvé encore :

$C^6H^9Az(8^{lit}) + C^2O^4(26^{lit})$, dégage .... $+4,4$
$C^6H^9Az, HCl(2^{lit}) + CO^3Na(2^{lit})$ .... $-1,17$

Le dernier chiffre indique la transformation du chlorhydrate de triméthylamine en chlorure de sodium; la base forte, c'est-à-dire la soude, prenant l'acide fort, c'est-à-dire l'acide chlorhydrique, comme il arrive entre le chlorhydrate d'ammoniaque et le chlorure de sodium, et pour les mêmes motifs j'ai développé ailleurs la théorie de ce genre de réactions (*Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 712 et 717).

Si l'on suppose la réaction totale, on en tire que :

CO^2 dissous $+ C^6H^9Az$ dissoute dégagerait $+4,1$ en présence de 4^{lit} d'eau.

En présence de 17^{lit}, l'expérience a fourni un nombre plus faible : ce qui accuse la dissociation graduelle du carbonate par dilution, toujours comme avec l'ammoniaque (ce Recueil, 4e série, t. XXIX, p. 477 à 485).

10. *Chlorhydrate de triméthylamine.* — J'ai donné plus haut la chaleur de formation de ce sel dans l'état dissous. Pour l'évaluer dans l'état solide, j'en ai déterminé la chaleur de dissolution sur un bel échantillon, donné par M. Vincent, et que j'ai séché avec soin sur du papier buvard, sous une cloche à côté de l'acide sulfurique.

Son analyse répondait sensiblement à la formule

$$C^6H^9Az, HCl.$$

J'ai dissous 10^{gr} de ce sel dans 500^{gr} d'eau, à $18°$. Il s'est produit une absorption de chaleur assez faible et qui répondait à $-0^{Cal},50$ pour

$$C^6H^9Az, HCl = 95^{gr},5.$$

D'après ce chiffre,

$$C^6H^9Az \text{ gaz} + HCl \text{ gaz} = C^6H^9Az, HCl \text{ solide, dég.} : +39^{Cal},8.$$

Cette valeur est inférieure à la chaleur de formation du chlorhydrate d'ammoniaque solide, à partir de ses composants gazeux : $+42^{Cal},5$.

Mais le chiffre qui s'en déduit ne représente probablement pas la véritable chaleur de formation du chlorhydrate de triméthylamine dissous. En effet, ce sel attire la vapeur d'eau atmosphérique avec une telle avidité, qu'il tombe presque aussitôt en déliquescence, indice de la formation d'un hydrate défini dans ses dissolutions; tandis que le chlorhydrate d'ammoniaque paraît exister dans ses dissolutions sous l'état anhydre.

A la chaleur de formation du chlorhydrate de triméthylamine anhydre il conviendrait donc d'ajouter, dans ses dissolutions, la chaleur de formation de son hydrate, si l'on voulait calculer l'énergie réellement mise en jeu dans la formation du chlorhydrate de triméthylamine dissous, c'est-à-dire l'énergie véritable qui intervient dans les réactions de ce corps ([1]).

11. *Partage d'un acide entre la triméthylamine et l'ammoniaque.* — Examinons ce qui arrive lorsque l'ammoniaque et la triméthylamine sont opposées à équivalents égaux à l'acide chlorhydrique étendu. D'après les chiffres donnés plus haut : $1^{éq}$ de triméthylamine et $1^{éq}$ de chlorhydrate d'ammoniaque absorbent $-2,33$; tandis que $1^{éq}$ d'ammoniaque et $1^{éq}$ de triméthylamine dégagent $+1,17$. Le déplacement total de la triméthylamine par l'ammoniaque exigeant $+3,50$, on voit ([2]) qu'un tiers de la première base seulement, ou environ,

([1]) En tenant compte d'ailleurs de son état propre de dissociation en hydrate et sel anhydre (*Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 445).

([2]) En négligeant les chaleurs de dilution, qui sont beaucoup plus petites.

est déplacé par l'ammoniaque, et cela avec dégagement de chaleur; mais on voit aussi que les deux tiers de l'ammoniaque sont déplacés réciproquement par la triméthylamine, et cela avec absorption de chaleur : les deux bases partagent l'acide.

Cette absorption de chaleur résulte de la dissociation partielle des hydrates de triméthylamine, dissociation qui se renouvelle jusqu'à une certaine limite, par suite de la transformation en chlorhydrate de la triméthylamine anhydre, coexistant avec ses hydrates dans les liqueurs primitives (¹).

Le rapport même suivant lequel l'acide se distribue entre les deux bases varie avec leur proportion relative. Par exemple,

$$C^6H^9Az, HCl(1^{éq} = 2^{lit}) + 2AzH^3(1^{éq} = 1^{lit}), \text{ à } 21^\circ,5, \text{ dégage : } +1,62;$$

ce qui accuse un partage à peu près par moitié.

Si la triméthylamine était anhydre, elle devrait tout prendre, car

$$C^6H^9Az\,\text{gaz} + HCl(1^{éq} = 4^{lit}), \text{ dégage} \ldots\ldots \quad +21,9$$
$$AzH^3\,\text{gaz} + HCl(1^{éq} = 4^{lit}), \text{ dégage} \ldots\ldots \quad +21,3$$

Inversement, l'hydrate de triméthylamine doit être déplacé par l'ammoniaque, puisqu'il a perdu toute son énergie d'hydratation.

C'est en raison de la formation des hydrates dissociés des deux bases, et de leurs chlorhydrates, qu'il s'établit entre elles un certain équilibre; cet équilibre pourrait même être calculé, si l'on connaissait le degré exact de dissociation de chacun de ces composés. Mais je ne veux pas m'étendre davantage sur cette théorie, que j'ai déve-

(¹) La dissociation propre, quoique très faible, du chlorhydrate d'ammoniaque, en ammoniaque libre et acide libre, et la dissociation analogue du sel de triméthylamine interviennent aussi (*Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 219).

loppée ailleurs (*Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 596, 601, et surtout p. 642 à 647).

Au contraire, il me paraît utile de signaler ici la prépondérance de la triméthylamine anhydre sur l'ammoniaque, et en sens inverse la faiblesse relative de l'hydrate de la première base. J'insisterai également sur la tendance de la triméthylamine à former des hydrates définis, bien plus stables et produits avec un dégagement de chaleur plus grand que ceux de l'ammoniaque même, et qui établissent ainsi la transition avec la quatrième base méthylée de M. Hofmann, base tout à fait comparable à la potasse et aux hydrates alcalins par sa constitution.

SUR LA CHALEUR DE FORMATION DE L'ACIDE CYANHYDRIQUE ET DES CYANURES;

Par M. BERTHELOT.

TREIZIÈME MÉMOIRE.

1. J'ai étudié, en 1871, la chaleur de formation de l'acide cyanhydrique et celles des principaux cyanures ([1]); ces chaleurs de formation se déduisent d'une série de mesures, dont le point de départ repose : d'une part, sur la transformation de l'acide cyanhydrique en acide formique et ammoniaque; d'autre part, sur la transformation du chlorure de cyanogène en acide carbonique, acide chlorhydrique et ammoniaque.

La chaleur de formation de l'ammoniaque adoptée dans mes calculs, conformément aux mesures de M. Thomsen

([1]) Les résultats complets ont été publiés dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. V, p. 433 (1875).

que tout le monde acceptait naguère, était réputée égale à + 35, 15 (AzH^3 dissous). Ce nombre devant être réduit à + 21,0, d'après mes nouvelles déterminations (ce Recueil, 5e série, t. XX, p. 247) dont M. Thomsen a reconnu l'exactitude, il devient nécessaire de diminuer de la différence entre ces deux nombres, c'est-à-dire de — 14, 15, les chaleurs de formation mêmes de l'acide cyanhydrique et des cyanures, comptées depuis les éléments. On obtiendrait ainsi, pour l'acide cyanhydrique en particulier,

$$C^2 + Az + H = C^2AzH, \text{ absorbe : } -8,4 - 14,15$$
$$= -22,55, \text{ acide liquide; et } -28,25, \text{ acide gazeux.}$$

Ces chiffres sont déduits de la transformation de l'acide cyanhydrique en acide formique et ammoniaque, combinée avec cinq autres données.

J'avais pris encore une autre réaction comme point de départ, à savoir la transformation du cyanure de mercure par le chlore gazeux, suivie des actions de la potasse étendue et de l'acide chlorhydrique; transformation que j'ai dirigée de façon à obtenir comme produits finals l'acide carbonique, le chlorhydrate d'ammoniaque et les chlorures de mercure et de potassium également dissous; ce qui fait intervenir dix à douze données thermiques. On obtient ainsi, d'après mes expériences,

$$C^2 + Az + H = C^2AzH \text{ absorbe : } -10,1 - 14,15$$
$$= -24,25, \text{ acide liquide ; et } -30,0, \text{ acide gazeux.}$$

2. Mais, avant d'adopter ces données comme bases des calculs rectifiés, il m'a paru nécessaire de mesurer la chaleur de formation de l'acide cyanhydrique par des expériences d'une autre nature, tout à fait indépendantes de la chaleur de formation de l'ammoniaque, et dans lesquelles le nombre des données auxiliaires fût aussi réduit que possible. J'y suis parvenu en brûlant par déto-

nation le gaz cyanhydrique mêlé d'oxygène, dans ma bombe calorimétrique :

$$C^2HAz + O^5 = C^2O^4 + Az + HO.$$

Trois données seulement interviennent ici : les chaleurs de combustion du carbone, de l'hydrogène et celle de l'acide cyanhydrique.

3. On introduit à cet effet l'acide cyanhydrique pur et liquide, par distillation, dans de petites ampoules de verre mince; en s'arrangeant pour que le poids de l'acide demeure compris entre les limites convenables ($0^{gr},140$ à $0^{gr},150$, dans mes déterminations).

Ces limites sont réglées par la capacité de la bombe, la tension de la vapeur d'acide cyanhydrique à la température de l'expérience et la nécessité d'introduire dans la bombe une dose suffisante d'oxygène pour obtenir une combustion totale.

La tension du gaz cyanhydrique étant de $0^{m},59$ environ à 18°, c'est-à-dire de trois quarts d'atmosphère à peu près, il est facile de remplir les conditions voulues.

L'ampoule, scellée et pesée, fournit le poids précis de l'acide cyanhydrique. On dépose avec précaution cette ampoule dans la bombe, on ferme celle-ci, on la remplit d'oxygène pur et sec sous une pression convenable, on referme exactement l'orifice, puis on brise par de fortes secousses l'ampoule renfermant l'acide cyanhydrique. Celui-ci se transforme entièrement en gaz et constitue avec l'oxygène un mélange détonant.

Cela fait, on place la bombe dans le calorimètre, on laisse l'équilibre thermique s'établir, on étudie la marche du thermomètre, puis on procède à la détonation.

On suit encore la marche du thermomètre; puis on extrait le gaz avec la pompe à mercure, et on le fait passer à travers des tubes à potasse, précédés d'appareils dessiccateurs. On purge la bombe, en la remplissant à plusieurs

reprises avec de l'air sec, dirigé à son tour à travers les mêmes tubes, de façon à extraire la totalité de l'acide carbonique. Celui-ci peut être ainsi pesé, ce qui fournit un contrôle précieux de la combustion.

Des déterminations spéciales ont appris que la dose des composés nitreux formés dans la combustion était négligeable, mais qu'il échappait toujours une trace d'acide cyanhydrique. Celle-ci a été déterminée chaque fois dans la potasse, après la pesée; elle est demeurée comprise entre un demi-centième et un centième du poids primitif. On en a tenu compte.

4. Cela posé, le calcul de la chaleur dégagée a été fait de deux manières : je veux-dire en la rapportant, soit au poids de l'acide cyanhydrique employé (déduction faite de la trace non brûlée); soit au poids de l'acide carbonique obtenu (avec la même déduction). Je vais donner la liste des résultats observés. On a tenu compte de la chaleur absorbée, en raison de la tension de la vapeur d'eau dans la bombe à la température de l'expérience, et l'on a accru tous les nombres observés de +0,4, afin de tenir compte de cette autre circonstance que la détonation s'opère à volume constant. Les chaleurs de combustion qui suivent sont donc supposées obtenues à pression constante.

Voici la chaleur dégagée par la combustion de 27^{gr} d'acide cyanhydrique gazeux ($C^2AzH = 27$), opérée au moyen de l'oxygène libre, sous pression constante :

D'après le poids initial de l'acide cyanhydrique.	D'après le poids final de l'acide carbonique.
158,9	163,4
160,0	161,3
154,2	155,6
159,0	160.4
160,1	160,3
158,4	160,2

J'adopterai la moyenne générale des deux calculs, soit 159,3.

M. Thomsen, dans une publication postérieure à celle des résultats que je reproduis ici, a obtenu par combustion ordinaire + 159,5, valeur aussi concordante que possible avec la mienne.

5. Ce nombre surpasse les chaleurs de combustion réunies du carbone et de l'hydrogène contenus dans l'acide cyanhydrique :

C^2 (diamant) + O^4 = C^2O^4.	+ 94,0	C^2 (charbon).	+ 97,0
H + O = HO (liq.)......	+ 34,5	»	+ 34,5
	+ 128,5		+ 131,5

D'après ces chiffres, la formation du gaz cyanhydrique au moyen de ses éléments absorbe + 128,5 — 159,3 = — 30,2 à partir du diamant; — 27,2 à partir du charbon.

Observons que ces nombres ne s'écartent pas beaucoup de chiffres déduits de la transformation de l'acide cyanhydrique en acide formique et ammoniaque : — 28,25; et de la transformation du cyanure de mercure en chlorure de mercure, chlorhydrate d'ammoniaque et acide carbonique : — 30,0 (carbone diamant).

J'adopterai la moyenne des nombres obtenus par les trois méthodes, c'est-à-dire — 29,5.

On a donc, en définitive,

C^2 (diamant) + H + Az = C^2HAz gaz, absorbe :	— 29,5
C^2 (charbon)	— 26,5

6. Voici le Tableau de la chaleur de formation des composés cyaniques, calculé d'après mes expériences antérieures, en tenant compte de la rectification actuelle. Les nombres sont calculés depuis le carbone diamant; à partir de l'état de charbon, il faudrait ajouter + 3,0 pour C^2; + 6,0 pour C^6.

I. — *Cyanogène et ses combinaisons avec les métalloïdes.*

Noms.	Composants.	Composés.	Équivalents.	Chaleur dégagée, le composé gazeux.	liquide.	solide.	dissous.
Cyanogène...	C^2 (diamant) + Az........	C^2Az	26^{gr}	−37,3	»	»	−33,9
	$C^4 + Az^2$...............	C^4Az^2	52	−74,5	»	»	−67,7
Acide cyanhydrique.....	C^2 (diamant) + Az + H....	C^2HAz	27	−29,5	−23,8	»	−23,4
	Cy + H................	Cy H	27	+ 7,8	+13,5	»	+10,5 (Cy diss.)
Chlorure de cyanogène..	C^2 (diamant) + Az + Cl....	C^2AzCl	61,5	−35,7	−27,8	»	»
	Cy gaz + Cl.............	Cy Cl	61,5	+ 1,6	+ 9,9	»	»
Iodure de cyanogène....	C^2(diamant) + Az + I solide.	C^2AzI	153	»	»	−38,5	− 41,3
	Cy gaz + I gaz...........	Cy I	153	»	»	+ 4,2	»
	Cy gaz + I solide.........	Cy I	153	»	»	− 1,2	»

II. — *Cyanures simples.*

Noms.	Composants.	Composés.	Équivalents.	gazeux.	liquide.	solide.	dissous.
Cyanure d'ammonium....	C^2(diamant) + Az^2 + H^4....	C^2AzH, AzH^3	44	»	»	+ 3,2	− 1,2
	Cy + Az + H^4............	Cy Am	44	»	»	+40,5	−36,1
	Cy H gaz + AzH^3 gaz......	Cy H AzH^3	44	»	»	+20,5	»
	Cy H diss. + AzH^3 diss.....	Cy H, AzH^3	44	»	»	»	+ 1,3
Cyanure de potassium..	C^2 (diamant) + Az + K....	C^2AzK	65,1	»	»	+30,3	+27,4
	Cy + K................	Cy K	65,1	»	»	+67,6	+64,7
	Cy H diss. + KO diss.......	Cy K	65,1	»	»	»	+ 3,0
Cyanure de sodium....	Cy + Na...............	Cy Na	49	»	»	»	+60,1
	Cy H diss. + Na O diss.....	Cy Na	49	»	»	»	+ 2,9

Noms.	Composants.	Composés.	Équivalents.	Chaleur dégagée, le composé gazeux.	liquide.	solide.	dissous.
Cyanure de mercure...	C^2 (diamant) + Az + Hg....	C^2AzHg	126	»	»	— 25,6	— 27,1
	Cy gaz + Hg liquide.......	Cy Hg	126	»	»	+ 11,7	+ 10,2
	Cy gaz + Hg gaz..........	Cy Hg	126	»	»	+ 19,4	+ 17,9
	Cy H diss. + Hg O précipité.	Cy Hg	126	»	»	»	+ 15,5
Cyanure d'argent.......	C^2 (diamant) + Az + Ag..	C^2 Az Ag	134	»	»	— 34,0	»
	Cy + Ag................	Cy Ag	134	»	»	+ 3,3	»
	Cy H diss. + Ag O précipité..	Cy Ag	134	»	»	»	+ 20,9
Cyanate de potasse......	C^2 (diamant) + Az + K + O^2.	C^2AzKO^2	84,1	»	»	+ 102,3	+ 97,1
	Cy K + O^2..............	Cy K O^2	84,1	»	»	+ 72,0	+ 69,7
	III. — *Cyanures doubles.*						
Acide ferrocyanhydrique.	3 H Cy diss. + Fe O précipité.	Cy Fe H^2	108	»	»	»	+ 12,3
	Fe + H^2 + 3 Cy..........	Cy Fe H^2	108	»	»	»	+ 53,6
Ferrocyanure de potassium.	3 H Cy dis + 2 KO dis + Fe Op.	Cy^3FeK^2	184,2	»	»	»	+ 39,3
	Fe + K^2 + Cy^3..........	Cy^3FeK^2	184,2	»	»	+ 183,6	+ 186,3 (K Cy diss.)
Bleu de Prusse (précipité)..	9 Cy H diss. + 3 Fe O précipité + 2 Fe^2O^3 précipité....	Cy^9Fe^7	430	»	»	+ 24,9	»
	Fe^7 + Cy^9............	Cy^9Fe^7	430	»	»	+ 278,0	»
Cyanure de mercure et de potassium...	Hg Cy + K Cy............	Hg Cy, K Cy	191,1	»	»	+ 8,3	»
Cyanure d'argent et de potassium....	Ag Cy + K Cy............	Ag Cy, K Cy	199,1	»	»	+ 11,2	»

Ce Tableau étant donné, il convient de passer en revue les déductions et les rapprochements que j'avais exposés autrefois relativement aux chaleurs de formation des composés du cyanogène, afin de mettre en évidence celles qui subsistent, lesquelles comprennent d'ailleurs toutes les relations fondamentales ([1]). Quant aux expériences elles-mêmes, je n'ai rien à y rectifier.

1° Le cyanogène et l'acide cyanhydrique sont formés avec absorption de chaleur depuis leurs éléments. Cette circonstance explique le rôle de radical composé rempli par le cyanogène, et plus généralement l'aptitude du cyanogène et de l'acide cyanhydrique à former des combinaisons directes et des composés polymères.

Les nouvelles déterminations que je publie ici confirment donc les vues que j'avais eu occasion de signaler à cet égard relativement au cyanogène, à l'acétylène et aux combinaisons endothermiques ([2]).

Je rappellerai également que le cyanogène, l'acide cyanhydrique, l'acétylène, etc., pourraient être envisagés comme rentrant dans la règle commune des composés chimiques, c'est-à-dire comme formés avec dégagement de chaleur, si l'on admettait que le carbone, dans ses états actuels de diamant ou de charbon, ne répond pas au véritable carbone élémentaire, qui serait comparable, à l'hydrogène et probablement gazeux; tandis que le charbon et le diamant en représentent les polymères. En passant de l'état gazeux à l'état polymérique et condensé, le carbone dégagerait une quantité de chaleur considérable et supérieure à la chaleur absorbée dans les formations de l'acétylène ($-30{,}5$ par $C^2 = 12$) et du cyanogène ($-37{,}3$).

Cette quantité pourrait même être évaluée à $+42{,}6$ pour le diamant et $+39{,}6$ pour le charbon, si l'on supposait que

---

([1]) *Voir* ce Recueil, 5e série, t. V, p. 444 et suiv.
([2]) *Ibid.*, 4e série, t. VI, p. 433, 351.

la formation successive des deux degrés d'oxydation de carbone, oxyde de carbone et acide carbonique, dégagent la même quantité de chaleur depuis le carbone gazeux. Ce sont des conjectures qui ont été adoptées par divers savants depuis le premier énoncé que j'en avais fait (*voir* ce Recueil, 4e série, t. XVIII, p. 161, 173, et surtout 175).

2° Quoi qu'il en soit, les nombres actuels montrent que la formation du gaz cyanhydrique à partir du cyanogène et de l'hydrogène :

$$\mathrm{Cy} + \mathrm{H} = \mathrm{Cy\,H}, \text{ dégage : } +7^{\mathrm{Cal}},8.$$

Elle est donc exothermique : circonstance qui m'a conduit à soupçonner qu'elle pouvait être effectuée directement, malgré les expériences négatives de Gay-Lussac. J'ai en effet réussi à combiner directement les deux gaz sous la seule influence du temps et de la chaleur, et dans des conditions comparables à la synthèse des hydracides formés par les éléments halogènes proprement dits [1].

La synthèse de l'acide cyanhydrique gazeux au moyen de l'acétylène et de l'azote libres, synthèse si facile à réaliser par l'action de l'étincelle électrique,

$$(\mathrm{C^2H})^2 + \mathrm{Az^2} = 2\,\mathrm{C^2H\,Az}, \text{ dégage : } +2^{\mathrm{Cal}},1,$$

quantité positive, quoique très faible.

Quant à la formation de l'acide cyanhydrique au moyen du formiate d'ammoniaque et du formamide, laquelle représente le cas le plus simple d'une réaction générale de la Chimie organique, la formation des nitriles, je n'ai rien à changer aux observations que j'ai présentées à cet égard dans ce Recueil, 5e série, t. V, p. 445 à 448.

3° La formation du cyanure de potassium depuis les

---

[1] Ce Recueil, 5e série, t. XVIII, p. 378. La chaleur de formation de l'acide cyanhydrique admise dans ce Mémoire, d'après les données alors connues : + 26,9, est trop forte; mais le signe même du phénomène demeure le même, comme je l'ai établi dans le présent travail.

éléments dans leur état actuel se calcule d'après la chaleur de formation de l'acide cyanhydrique dissous, la chaleur dégagée par sa réaction sur la potasse étendue (+ 2,96) et la chaleur de dissolution du cyanure de potassium (— 2,86).

On trouve ainsi

$$(C^2 \text{ diamant}) + Az + K = C^2 Az K : + 30^{Cal},3,$$

chiffre qui serait certainement accru si l'on pouvait envisager dans le calcul le carbone gazeux, le potassium gazeux, ainsi que le cyanure lui-même. Il explique la formation du cyanure avec l'azote libre, formation qui paraît n'avoir lieu d'ailleurs que par des réactions intermédiaires.

Depuis le cyanogène et le potassium,

$$\text{Cy gaz} + \text{K solide} = \text{Cy K solide, dégage} : + 67,6.$$

Ce chiffre justifie la synthèse directe du cyanure de potassium; bien qu'il soit inférieur à la chaleur de formation des chlorure (+ 105,0), bromure (+ 100,4), iodure (85,4), tous comptés depuis l'élément halogène gazeux.

Cette infériorité explique encore pourquoi le chlore, le brome, l'iode décomposent le cyanure de potassium; le cyanogène qui devait être mis en liberté se combine d'ailleurs avec la moitié du corps halogène avec un faible dégagement de chaleur additionnelle (+ 1,6 pour Cy Cl gaz, + 4,2 pour Cy I solide).

Je rappellerai encore, pour compléter ce parallèle, que la formation du cyanure de potassium au moyen de l'hydracide correspondant, tous les composés dissous, dégage beaucoup moins de chaleur (+ 3,0) que la formation des chlorure, bromure, iodure de potassium dans les mêmes conditions (+ 13,7); l'acide cyanhydrique est donc un acide bien plus faible que les hydracides dérivés des élé-

ments halogènes, mais il est comparable sous ce rapport à l'acide sulfhydrique.

Cette faiblesse de l'acide cyanhydrique lui-même contraste avec l'énergie plus grande des acides complexes qu'il constitue en s'associant avec les cyanures métalliques, l'acide ferrocyanhydrique par exemple. En ce qui touche ces acides complexes, les circonstances remarquables de leur formation, la prépondérance des oxydes de fer sur la potasse et le déplacement de celle-ci par suite de cette même formation, je n'ai rien à changer ni aux chiffres reproduits au Tableau de la page 256, ni aux déductions théoriques exposées dans mon premier Mémoire (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. V, p. 461 à 470). Je me borne à y renvoyer le lecteur.

4° Soit encore la transformation du cyanure de potassium en formiate. D'après les nombres actuels,

$$C^2AzK\text{dis.} + 2HO^2 = C^2HKO^4\text{dis.} + AzH^3\text{dis. dégage} \quad +9^{\text{Cal}},5.$$

Cette réaction a lieu, mais lentement. La même réaction, opérée sur le sel sec par la vapeur d'eau, en produisant du formiate soluble et du gaz ammoniac, est plus rapide; mais elle dégage le double de chaleur : +17,7; sans préjudice de la destruction ultérieure du formiate par la chaleur ou par un excès d'alcali.

5° La formation du cyanhydrate d'ammoniaque depuis les éléments se calcule d'après les chaleurs de formation de l'acide cyanhydrique dissous et de l'ammoniaque dissoute, leur chaleur de combinaison (+1,3) et la chaleur de dissolution du sel (—4,36).

La formation du cyanhydrate d'ammoniaque depuis le cyanogène, l'azote et l'hydrogène,

$$Cy + Az + H^4, \text{ dégage} \ldots\ldots\ldots \quad +40^{\text{Cal}},5,$$

chiffre inférieur de $27^{\text{Cal}},1$ à la chaleur de formation du cyanure de potassium depuis le cyanogène et le potassium;

tandis que la formation du chlorhydrate d'ammoniaque,

$$Cl + H^4 + Az = Az\,H^4Cl \text{ dégage.. } + 76^{Cal},7,$$

chiffre inférieur lui-même de $28^{Cal},3$ à la chaleur de formation du chlorure de potassium : l'écart est donc à peu près le même.

6° Je ne reproduis pas ici les nouveaux chiffres contenus dans le Tableau de la page 256 pour la formation des cyanures métalliques, lesquels résultent de mes expériences sur la chaleur dégagée par la réaction de l'acide cyanhydrique dissous sur la soude étendue (+ 2,9), sur l'oxyde de mercure (+15,5) et sur l'oxyde d'argent (+ 20,9), jointe à la chaleur de solution du cyanure de mercure (+ 1,5).

Rapprochons seulement l'écart entre les chaleurs de formation du chlorure et du cyanure formés par un même métal ou système d'éléments. Pour le potassium, la différence est

$$105,0 - 67,6 = + 37,4 ;$$

pour l'ammonium,

$$76,7 - 40,5 = + 36,2.$$

C'est à peu près la même valeur. Mais elle devient fort inégale pour les sels métalliques, tels que l'argent :

Ag + Cl dégage...........	+ 29,2	Différence = + 25,9
Ag + Cy.................	+ 3,3	
Hg Cl + Cl dégage	+ 31,4	Différence = + 19,7
Hg + Cy	+ 11,7	

Les mêmes écarts existent pour les cyanures comparés aux bromures (Br gaz) :

	Différence.
K............ ...	85,4 — 67,6 = 17,8
Hg............	19,7 — 3,3 = 16,4
Ag............	22,4 — 11,7 = 10,7

De même, entre les cyanures et les iodures (I gaz) :

	Différence.
K............	100,4 — 67,6 = 32,8
Hg...........	30,4 — 11,7 = 18,7
Ag...........	27,7 — 3,3 = 24,4

Ces inégalités résultent de la grande quantité de chaleur dégagée par l'union de l'acide cyanhydrique et des oxydes métalliques, comparée avec la faible quantité de chaleur dégagée par l'union du même acide et des alcalis.

Je ne crois pas nécessaire de reproduire les observations que j'avais présentées sur ce point, non plus que sur les déplacements réciproques entre l'acide chlorhydrique et l'acide cyanhydrique combinés avec l'oxyde de mercure (ce Recueil, 5e série, t. V, p. 456-458).

Observons encore la chaleur absorbée dans la préparation du cyanogène par la décomposition du cyanure de mercure au moyen de la chaleur :

$$HgCy = Hg \text{ gaz} + Cy \text{ gaz, absorbe : } -19{,}4,$$

chiffre fort voisin de celui qui accompagne la décomposition analogue de l'iodure de mercure : — 22,4. Mais cette dernière réaction est accompagnée de phénomènes de dissociation, dus à la tendance inverse de l'iode et du mercure à se recombiner, tendance qui n'existe pas pour les composants du cyanure de mercure (ce Recueil, 5e série, t. XVIII, p. 382).

6° La chaleur de formation du chlorure de cyanogène gazeux (— 35,7 pour CyCl) depuis les éléments se déduit de mes anciennes expériences (t. V, p. 470 à 477), en introduisant seulement dans les calculs la valeur rectifiée de la chaleur de formation de l'ammoniaque.

De même l'iodure de cyanogène (p. 479).

Les nombres ainsi calculés, je le répète, demeurent négatifs (— 35,7 sur CyO) pour l'iodure de cyanogène

solide (—38,5). Cette circonstance répond à la grande aptitude du chlorure de cyanogène à se polymériser et à se transformer.

Au contraire, depuis le cyanogène :

$$Cy + Cl = Cy\,Cl \text{ gaz, dégage : } + 1{,}6\text{; liquide, } + 9{,}9\text{;}$$

nombres tout à fait comparables à la chaleur de formation du chloruré et du bromure d'iode, pris sous le même état :

I gaz + Cl = I Cl liquide......	+ 9,8
ICl solide..................	+12,1
Br gaz + I gaz = I Br liquide..	+ 9,8
I Br solide.................	+11,9

Le rapprochement est moins étroit, sans cependant sortir du même ordre de grandeur, pour l'iodure de cyanogène :

$$Cy \text{ gaz} + I \text{ gaz} = Cy\,I \text{ solide} \ldots\ldots + 4{,}5$$

Ces nombres étant admis, il est facile de calculer la chaleur dégagée dans la réaction des éléments halogènes sur les cyanures, par substitution simple.

Cy H gaz + Cl gaz = H Cl gaz + Cy gaz, dégagerait	+ 14,2
Cy H gaz + I gaz = HI gaz + Cy gaz, absorberait	− 8,6

On aurait encore

$$Cy\,H \text{ gaz} + Cl \text{ gaz} = Cy\,Cl \text{ gaz} + H\text{, absorbe} \ldots\ldots -6{,}2$$

c'est-à-dire que cette réaction isolée est impossible; mais les deux réactions simultanées peuvent s'effectuer, c'est-à-dire que la double décomposition est plus facile que la substitution simple. Elle donnerait, pour des états comparables :

$Cy\,H$ gaz + Cl^2 gaz = $H\,Cl$ gaz + $Cy\,Cl$ gaz.....	+15,8
$Cy\,H$ gaz + I^2 solide = $H\,I$ gaz + $I\,Cy$ solide.....	− 9,5

La réaction simple n'est donc possible qu'avec le chlore. En

fait, elle se complique par suite de la combinaison entre le chlorure de cyanogène et l'acide chlorhydrique et de diverses réactions secondaires mal connues. Mais les mêmes réactions deviennent plus nettes, si l'on opère sur les cyanures, les états étant comparables :

CyK solide + Cl^2 gaz = KCl solide + CyCl gaz, dégage +39,0
CyHg sol. + Cl^2 gaz = HgCl sol. + CyCl gaz, dégage +21,3

Toutes ces quantités de chaleur sont positives.

Les substitutions simples du cyanogène par le chlore dégageraient +1,6 de moins;

La double décomposition, avec formation de chlorure de cyanogène liquide, dégage au contraire +7,3 en plus; soit en tout +28,6 avec le chlorure de mercure. Le cyanure et le chlorure de mercure supposés dissous ne changent pas ces chiffres, la chaleur de dissolution étant la même pour les deux sels : il en est ainsi, dis-je, pour le chlorure de cyanogène isolé de la masse; mais, s'il demeure dissous, il faudra tenir compte de sa chaleur de dissolution, laquelle ne doit pas différer beaucoup pour un tel gaz de sa chaleur de liquéfaction.

En fait, j'ai mesuré la chaleur dégagée par la réaction suivante :

CyHg dissous + Cl^2 gaz = HgCl dissous + CyCl dissous,

et j'ai trouvé +27,5; au lieu de +28,6 calculé plus haut pour CyCl liquide. L'écart ne sort pas des limites d'erreur de ce genre d'expériences.

Soit encore la réaction de l'iode sur les cyanures, rapportés à des états pareils :

	Cal
CyK solide + I^2 solide = IK solide + ICy solide...	+11,5
CyAg solide + I^2 solide = IAg sol. + ICy solide...	+10,1
CyHg solide + I^2 solide = IHg sol. + ICy solide...	+4,4

Ces chiffres se rapportent, comme on sait, à des réactions effectives.

8° Envisageons maintenant le composé formé par l'union du cyanogène avec l'oxygène : je veux dire l'acide cyanique. J'ai seulement étudié son sel de potasse et observé que :

C^2AzKO^2 dissous dans 300 parties d'eau, absorbe: — $5^{Cal},20$
C^2AzKO^2 dissous + 2 HCl dissous + H^2O^2
= C^2O^4 dis. + KCl dis. + AzH^3 HCl dis. dégage : + $28^{Cal},30$

On tire de là, d'après mes nouvelles données sur l'ammoniaque :

C^2 diamant + Az + K + O^2 = C^2AzKO^2 solide :	+ 102,3
C^2 + Az + O + KO étendue = C^2AzKO^2 diss. :	+ 20,0

Depuis le cyanogène :

Cy + K + O^2	= $CyKO^2$ solide	+ 139,6
Cy + O + KO étendue	= $CyKO^2$ étendu.......	+ 57,3
Cy^2 + 2KO ét.	= $CyKO^2$ ét. + CyK ét. .	+ 34,5

Depuis le cyanure de potassium

CyK solide + O^2 = $CyKO^2$ solide.............	+ 72,0

Tous ces nombres surpassent la chaleur dégagée par les réactions analogues des éléments halogènes proprement dits. Par exemple :

Cl^2 gaz + 2 HO ét. = $KClO^2$ ét. + KCl, dég. seulement : + 25,4
KCl + O^6 = $KClO^6$, absorbe : — 11,0, etc.

Mais il y a cette différence que la nature complexe du cyanogène et sa tendance à former des polymères, ou à régénérer l'ammoniaque et ses dérivés, deviennent l'origine d'une multitude de réactions secondaires, que l'on ne saurait observer avec le chlore.

Le caractère combustible de l'un des éléments du cyanogène s'oppose en outre à ce qu'il se forme des acides sur-

oxygénés, comme avec le chlore et les éléments halogènes : de tels composés, engendrés avec absorption de chaleur à partir du cyanogène, auraient trop de tendance à se transformer en acide carbonique.

La facilité avec laquelle le cyanate de potasse lui-même se change en ammoniaque, même par le seul fait de son contact prolongé avec l'eau, s'explique aisément; car

$$C^2AzKO^2 \text{ diss.} + 2H^2O^2$$
$$= CO^3K \text{ diss.} + CO^2AzH^3, HO \text{ diss. dégage} \ldots \quad + 20^{Cal},0$$

La transformation bien connue du cyanate de potasse fondu par la vapeur d'eau en carbonate de potasse fondu, gaz carbonique et gaz ammoniac, dégage environ $+ 9^{Cal}$.

Le changement même du cyanure de potassium en carbonate et ammoniaque, sous les influences réunies de l'oxygène et de la vapeur d'eau à haute température, changement si pernicieux dans la préparation industrielle des prussiates, s'explique non moins aisément par la Thermochimie.

En effet, on aurait, à la température ordinaire :

$$C^2AzK \text{ solide} + O^2 + 3\,HO \text{ gazeux}$$
$$= CO^3K \text{ solide} + CO^2 \text{ gaz} + AzH^3 \text{ gaz} \ldots \quad + 79,3$$

Vers le rouge, ce nombre doit conserver le même ordre de grandeur, le cyanure et le carbonate étant également fondus.

J'ai passé en revue les déductions les plus immédiates qui résultent des nouvelles valeurs relatives à la chaleur de formation du cyanogène, de l'acide cyanhydrique et des cyanures; il serait facile de développer et d'étendre ces conséquences à une multitude d'autres réactions, car le sujet est extrêmement fécond. Chacun pourra le faire, dans la mesure qu'il jugera utile ou intéressante.

MESURE DES FORCES ÉLECTROMOTRICES DES PILES PAR LA BALANCE DE TORSION.

Par M. J.-B. BAILLE.

Les forces électromotrices des piles se déduisent ordinairement de l'étude des courants qu'elles produisent et en fonction d'une pile bien déterminée prise pour unité. Je me suis proposé de mesurer ces forces électromotrices en valeur absolue, de telle sorte que, la pile de Daniell, prise pour unité, étant bien connue, le rapport des autres piles à cette unité, donné très nettement par l'application des lois d'Ohm, puisse être transformé en unités métriques ordinaires.

M. W. Thomson a déjà étudié l'action de 6 ou 12 couples Daniell sur son électromètre absolu, qu'il avait gradué par comparaison. Il a conclu de ses mesures le nombre 0,00378 (exprimé en grammes et centimètres). Mais, ces appareils étant d'une construction et d'un réglage pénibles, j'ai cru qu'il n'était pas inutile de retrouver ce nombre par la méthode ordinaire des mesures électrostatiques, et je me suis servi d'une balance de Coulomb, construite avec beaucoup de soin et dans de grandes dimensions. L'étude de la balance de torsion, telle que nous l'avons faite, M. Cornu et moi, dans nos expériences sur la densité de la Terre, me faisait penser que cette méthode est assez précise et assez sensible pour être employée à la mesure des forces les plus faibles. C'est un appareil qui n'exige que des soins et des précautions pour donner des mesures aussi parfaites qu'on peut les désirer.

1° *Appareil.* — Mon appareil se composait d'un levier mobile, long de 50^{cm}, formé d'un tube de cuivre doré et portant à chaque extrémité une sphère de 3^{cm} de dia-

mètre, également en cuivre doré; ce levier était suspendu à un fil d'argent recuit de $2^{m},90$ environ de longueur, mis en place depuis plus de six mois et arrivé par conséquent à un état de stabilité très suffisant. Un miroir porté par le levier réfléchissait dans une lunette à fort grossissement les divisions d'une échelle de verre placée à $3^{m},319$ et éclairée par une rampe à gaz. Quatre sphères fixes, identiques à celles du levier et portées verticalement par des tubes de cuivre, isolés à la partie inférieure, occupaient les quatre sommets d'un rectangle de 20^{cm} sur 50^{cm}, et le levier, dans sa position d'équilibre, était la parallèle au grand côté menée par le milieu du petit.

La position et l'écartement des boules fixes avaient été soigneusement déterminés, d'abord en mettant le plan tangent supérieur des boules bien horizontal, au moyen d'une règle de verre et d'un niveau à bulle d'air, puis en plaçant le plan tangent extérieur des boules dans des plans convenables, fixés par des pinnules à fil.

Tout cet appareil, placé sur un fort pilier en maçonnerie, était encore enveloppé d'une caisse métallique reliée au sol, pour éviter les actions électriques extérieures.

Les boules mobiles étaient chargées d'électricité par le fil de torsion lui-même. Ce fil était porté sur un treuil, puis serré dans une pince pour arrêter nettement la longueur utilisée; ces pièces étaient supportées par une rondelle de caoutchouc durci, fixée sur un cercle de torsion, placé à l'étage supérieur. L'isolement électrique des diverses parties de l'appareil avait été vérifié au début avec une charge égale au moins à cent fois la charge maximum que je me proposais de mesurer. Cette vérification se fait très simplement en chargeant la pièce à vérifier avec une petite machine électrique, devant donner à une place fixe une étincelle de 1^{mm}, par exemple. Si l'étincelle ne se produit pas au point marqué, c'est qu'il y a une chute de potentiel dans l'appareil. Toutes les pièces communi-

quaient extérieurement, par des fils bien isolés, avec un commutateur qui permettait de charger et décharger les pièces sans ouvrir la boîte.

Pour donner une idée de la précision et de la sensibilité de cet appareil, j'indiquerai que l'action d'un seul couple Daniell, chargeant une paire des boules fixes, sur 50 couples Daniell chargeant le levier, produisait une attraction ou une répulsion simple de $0^{cm},02$, quantité très nettement appréciable dans la lunette.

2° *Perturbations.* — On sait combien il est difficile d'obtenir, avec la balance de torsion, des oscillations bien régulières et des positions d'équilibre bien déterminées. Les moindres causes occasionnent des perturbations d'autant plus fâcheuses que l'effet à mesurer est plus faible. Les ébranlements extérieurs, tant qu'ils ne sont qu'accidentels, ne donnent que des perturbations peu importantes et toujours faciles à reconnaître, car elles ont pour effet de faire trembler l'image. Je m'en suis garanti en plaçant mon appareil dans une cave, sur un pilier en maçonnerie et appliqué contre un mur très épais. Aussi, bien que cette installation ait été faite dans un des quartiers les plus fréquentés de Paris et dans une maison où se trouvent des ateliers très actifs, la stabilité que j'ai obtenue est très suffisante.

Les actions électriques extérieures occasionnent des perturbations bien plus grandes et tout à fait irrégulières ; nous avons étudié spécialement, M. Cornu et moi, cette cause perturbatrice, que l'on fait disparaître complètement en entourant l'appareil d'une caisse métallique soigneusement reliée au sol.

Une autre cause perturbatrice à laquelle j'ai été en butte est l'influence de la chaleur. La rampe éclairant l'échelle n'était placée qu'à environ 3^{m} de la boîte extérieure. Le renouvellement de l'air n'était pas facile, de sorte que l'échauffement se propageait très rapidement jusqu'à l'appareil.

Il faut distinguer les perturbations dues à l'échauffement du fil de torsion seul et qui se manifestent par des irrégularités complètes dans la durée et la position du milieu de l'oscillation. Je les ai éliminées assez facilement en entourant le fil par un double tube métallique, le vide annulaire intérieur rempli avec de la sciure de bois.

De plus l'air intérieur de la boîte s'échauffe également, et cette cause perturbatrice est beaucoup plus importante qu'on pourrait le croire. Les thermomètres les plus sensibles disposés derrière les écrans n'ont donné aucune indication, bien que la perturbation fût énorme. La position d'équilibre du levier se déplace et s'avance lentement du côté échauffé ([1]), pendant que la durée d'une oscillation varie d'une manière irrégulière. Les oscillations sont donc affectées d'une erreur systématique, toujours dans le même sens.

Ainsi, le 1er avril 1880, j'avais interposé entre la rampe et la caisse métallique extérieure trois écrans en laine. (Les écrans métalliques rendent les perturbations beaucoup plus grandes, comme si l'échauffement de l'air se produisait sur une surface plus étendue.) La position d'équilibre, que plusieurs jours de repos avaient fixée à la division 28,0, s'est dérangée aussitôt; elle est arrivée en moins d'une heure au maximum 35,03; puis elle est revenue lentement vers 30,0, où elle est encore arrivée après une heure; pendant ce temps, la durée de l'oscillation variait assez irrégulièrement entre 461 et 418 secondes.

Je me suis garanti de cette perturbation en entourant la boîte intérieure d'une couche épaisse de copeaux de bois, et j'ai obtenu alors des oscillations aussi bonnes qu'on peut le désirer. Ainsi, le 28 juin 1880, dans une observation qui a duré 3 heures, la position d'équilibre du levier s'est maintenue entre 27,79 et 27,71, et la durée d'une oscil-

---

([1]) Ces effets sont tout à fait analogues à ceux qui se produisent dans les radiomètres.

lation est restée 437 secondes, avec une demi-seconde seulement d'erreur absolue en plus ou en moins.

3° *Discussion de la formule.* — La position d'équilibre était déterminée par la lecture de deux élongations d'un côté et une élongation de l'autre. Pour l'obtenir, on faisait communiquer un des couples de boules fixes A avec le pôle +, par exemple, de la pile à mesurer, l'autre pôle de la pile et le couple B de boules fixes étant au sol; le levier était toujours chargé par une même pile. La première position d'équilibre obtenue, on cherchait la seconde de la même façon, en mettant le couple B des boules fixes en contact avec le pôle + de la pile, et ainsi de suite; on prenait deux positions d'équilibre d'un côté et deux positions de l'autre, pour éliminer les erreurs accidentelles et mettre en évidence les erreurs systématiques, s'il y en avait eu.

La formule dont je me suis servi est celle de Coulomb,

$$C\alpha = \frac{MM'}{b^2} l,$$

exprimant l'équilibre statique entre les moments des forces en présence. C désigne le couple de torsion du fil, α l'angle dont on a tourné le levier, b la distance des centres, M et M' les quantités d'électricité chargeant les boules fixes et mobiles, l la longueur du levier.

Dans cette formule on ne tient compte que des termes du premier degré, et l'on néglige toutes les circonstances qui peuvent altérer le mouvement du levier et par conséquent modifier la valeur définitive de α (résistance du milieu ambiant, par exemple). Mais il est inutile de prendre une formule plus exacte, bien que la précision des lectures m'eût certainement permis de pousser l'approximation plus loin, car les piles éprouvent des variations assez rapides, dont les causes ne sont pas toujours bien définies et qui auraient rendu illusoire une plus minutieuse approximation.

On mesure C par la durée de l'oscillation du levier :

$$\theta = \pi \sqrt{\frac{\Sigma pr^2}{C}},$$

p étant les masses des différentes parties du levier, telles qu'elles sont données par la balance, et exprimées en masses du gramme, Σpr^2 le moment d'inertie total, facile à connaître, puisque le levier avait été formé de pièces géométriques. On avait

$$\Sigma p = 126^{gr},233 \quad \text{et} \quad \Sigma pr^2 = 32171,6,$$

en centimètres-grammes.

θ était pris directement, au début par un enregistrement électrique, à la fin par un compteur ordinaire, car je me suis aperçu bientôt que la durée d'une oscillation était assez régulière pour éviter l'enregistrement. $2\theta = 437^s$, lorsque le levier communique avec le sol ; mais, quand le levier était chargé de la plus grande masse d'électricité, dont j'ai eu besoin, $2\theta = 435^s$. Cette petite différence ne serait pas négligeable [1] pour des mesures très précises ; mais ici, à cause des variations bien plus considérables des piles, j'ai pris $2\theta = 436^s$, qui est la valeur moyenne de la durée d'une oscillation double, le levier étant chargé d'électricité. Cette valeur donne

$$C = \frac{\pi^2 \Sigma pr^2}{\theta^2} = 6,62039.$$

C est le nombre d'unités de force (dynes) qui, appliqué à un bras de levier de 1^{cm}, tordrait le fil d'un arc de 1^{cm}.

---

[1] Je me suis aperçu depuis que cette constance de θ n'était due qu'à une coïncidence heureuse. Le levier oscille sous l'action de trois moments différents : 1° torsion du fil ; 2° action des boules fixes, moment positif ; 3° action des parois de la cage, moment négatif. Dans la plupart de mes observations, ces deux derniers moments étaient à peu près égaux et se détruisaient. Pour les séparer, j'ai chargé le levier avec une très forte pile (équivalent à plus de 100 Daniells) et j'ai obtenu des durées d'oscillations variant entre 440^s et 425^s. J'ai tiré de ce fait certaines conséquences que j'exposerai dans un autre travail.

La déviation lue était A : c'était une double déviation, différence des positions extrêmes d'équilibre. De plus, il fallait prendre la moitié de la lecture, à cause de la réflexion sur le miroir; et enfin tenir compte de la distance du miroir à l'échelle $331^{cm},9$, ce qui donnait

$$\alpha = \frac{A}{2 \times 2 \times 331,9} \quad \text{et} \quad C\alpha = 0,005174\,A.$$

Le second membre de l'équation de Coulomb contient le moment des forces électriques. Ces forces sont d'abord celles que l'on veut mesurer, et aussi les forces perturbatrices provenant des parois de la cage sur les boules électrisées.

L'action de la cage enveloppante sur une boule électrisée peut être considérée sous deux points de vue : d'abord, elle augmente la capacité de la boule, puis elle altère la régularité de la distribution électrique, de sorte que le centre de gravité des masses répandues sur la boule n'est plus au centre de figure de ces sphères.

Ce dernier effet est tout à fait négligeable dans mon appareil, car une cage rectangulaire, reliée au sol, entourait la sphère à une distance variant de 7^{cm} à 60^{cm} du centre, et le déplacement du centre de gravité, même s'il eût été d'une partie notable du rayon, ne pouvait augmenter les longueurs d ou l que d'une quantité négligeable par rapport à elles-mêmes (10^{cm} ou 25^{cm}).

Capacité d'une sphère. — La capacité d'une sphère est mesurée par son rayon R, lorsqu'elle n'est entourée d'aucun corps pouvant l'influencer. Mais, dès que la sphère est en présence de corps reliés au sol, elle forme condensateur, et, son rayon étant R, si elle est entourée d'une sphère concentrique de rayon R′, sa capacité est mesurée par le nombre $\frac{R \times R'}{R' - R}$, c'est-à-dire que le rayon R est multiplié par le nombre $\frac{R'}{R' - R}$.

Si dans mon appareil l'enveloppe eût été sphérique, et si les dimensions des pièces intérieures avaient été assez restreintes pour que toutes ces pièces eussent pu être considérées comme placées au centre de l'enveloppe, la capacité des boules eût été ainsi facile à calculer. C'est un cas que M. Maxwell a étudié. Mais on ne peut pas assimiler une cage rectangulaire à une enveloppe sphérique ; on conclut seulement de cette remarque que le facteur cherché ne peut pas être supérieur à $\frac{z}{z - R}$, dans lequel z désigne la distance la plus petite du centre des sphères aux parois de la cage ($z = 7^{cm}$) ; la limite supérieure est ainsi 1,27. Mais il est nécessaire de déterminer la capacité des pièces en présence dans leur position relative.

Remarquons d'abord que, tout restant constant, et le levier n'ayant même que des déplacements infiniment petits, les capacités des pièces sont constantes et ne dépendent pas des charges réelles de ces pièces. Par conséquent, en supposant même que je ne puisse pas déterminer exactement cette constante de l'appareil, les nombres trouvés ne représenteront plus des nombres absolus, mais le rapport des forces électromotrices mesurées sera conservé.

Je n'avais aucun instrument convenable pour mesurer la capacité des boules dans leurs positions définitives. Tous les essais que j'ai faits en faisant varier les dimensions de la cage ne m'ont donné aucun bon résultat : car je ne pouvais pas compter sur la constance des piles étudiées. J'ai donc été obligé de me contenter d'une évaluation approchée, et j'ai mesuré le potentiel d'une forte pile, au même instant, à la fois par la balance de Coulomb et par une balance électrométrique particulière, dont je me sers pour mesurer les potentiels élevés.

C'est une balance ordinaire très sensible, dans laquelle un des plateaux est remplacé par un disque circulaire de

345^{mm} de diamètre, mobile dans un anneau de garde de 355^{mm}, et attiré par un plan inférieur éloigné de 10^{mm}. J'ai reconnu que dans cette balance il fallait un poids de $1^{mgr},75$ à moins de $0^{mgr},25$ près, pour équilibrer l'attraction d'une forte pile qui, à la balance de Coulomb, donnait une double déviation, 12,509. Alors, d'après la formule connue,

$$V^2 = D^2 \frac{8\pi \times F}{S} = 0,04484,$$

dans laquelle V représente le potentiel, D la distance des disques, S la surface attirée et F la force.

D'un autre côté, j'avais la formule de Coulomb,

$$2 \frac{k^2 V^2}{b^2} \frac{R^2 l}{C} n(1 + t + t') = C\alpha,$$

k étant le facteur cherché, ce qui donne

$$k^2 V^2 = 0,05064,$$

d'où

$$k^2 = 1,129 \quad \text{et} \quad k = 1,06.$$

Cette mesure du facteur k correspondant à la forme particulière de la cage de mon appareil est sans doute bien moins précise que les autres mesures faites dans ce travail; mais l'approximation qui en résulte est suffisante, à cause des variations considérables des piles, et l'on peut prendre $k = 1,06$, c'est-à-dire que la présence de la cage augmente la capacité des sphères de $\frac{6}{100}$ de leur valeur en moyenne, c'est-à-dire encore que le rayon de la sphère équivalant à la cage rectangulaire de mon appareil était $0^m,25$ environ : ce qui est très possible, puisque la cage avait en largeur $0^m,35$, en longueur $0^m,65$, en hauteur $0^m,20$, et que la boule la plus rapprochée de la paroi inférieure en était encore éloignée de $0^m,07$.

Évaluation des masses. — Les masses qui agissent les

unes sur les autres, M et M′, peuvent être considérées comme déterminant quatre actions distinctes :

1° L'action de la masse m concentrée au centre de la boule fixe sur la masse m' concentrée au centre de la boule mobile, à la distance b. Le moment de cette attraction est $\frac{mm'}{b^2} \times l$.

2° L'action de la masse m sur la masse électrique répandue sur la tige formant levier. Comme dans le courant d'une expérience les potentiels restent constants, je puis admettre que la distribution est régulière et même négliger l'irrégularité de distribution, difficile à apprécier, mais très faible, de la jonction du cylindre avec la sphère. On peut accepter alors les résultats que Coulomb avait énoncés. Il a trouvé que, lorsqu'un cylindre de longueur assez grande touchait une sphère, le rapport des densités moyennes est à peu près comme la puissance $\frac{4}{5}$ du rapport des rayons $\frac{D}{D'} = \left(\frac{R'}{R}\right)^{\frac{4}{5}}$. Les observations de Coulomb sont assez concordantes pour être acceptées (*voir* le *Traité d'électricité statique* de M. Mascart, p. 135).

Dans mon appareil, le diamètre de la sphère est de $0^m,03$, celui des tiges $0^m,0041$. La densité électrique sur le cylindre est donc les 4,91 de celle de la sphère. La masse électrique répandue sur l'unité de longueur du cylindre est donc

$$\frac{\mu}{2\pi r} = \frac{m'}{4\pi R^2} \times 4{,}91,$$

c'est-à-dire

$$\mu = 0{,}022\, m' = qm'.$$

Nous pouvons maintenant calculer l'action de la masse m sur un élément dx de la tige, $\frac{qmm'\,dx}{b^2 + x^2}$, en prendre la composante perpendiculaire au levier, et le moment par rap-

port à l'axe de suspension (le centre de la boule mobile étant l'origine des coordonnées), $\frac{qmm'b(l-x)\,dx}{(b^2+x^2)^{\frac{3}{2}}}$, et l'intégrale de cette expression, prise entre les limites $x=R$ et $x=l$, donnera l'action totale de la sphère sur la moitié du levier (si l'on voulait avoir l'action de l'autre moitié, il faudrait retrancher de cette première intégrale définie celle prise entre les limites $x=l$ et $x=2l-R$; mais cette partie de l'action est négligeable),

$$mqm'b\int_R^l \frac{(l-x)\,dx}{(b^2+x^2)^{\frac{3}{2}}} = qmm'b\left(\frac{lx}{b^2\sqrt{b^2+x^2}}+\frac{1}{\sqrt{b^2+x^2}}\right)_R^l = \frac{mm'l}{b^2}\times t,$$

avec $t=0,1176$.

Ainsi l'action de la sphère sur la tige du levier est les $\frac{118}{1000}$ de l'action mutuelle des sphères.

3° L'action de la masse m' de la boule mobile sur la tige supportant la boule fixe. Elle se calcule de la même façon. La masse répandue sur l'unité de longueur de la tige fixe est qm; l'action sur l'élément dz est $\frac{qmm'\,dz}{b^2+z^2}$; le moment de la composante utile est encore

$$\frac{qmm'}{(b^2+z^2)^{\frac{3}{2}}}\times bl\,dz,$$

et l'action totale s'obtiendra par l'intégration de cette différentielle entre les limites $z=R$ et $z=7^{cm}$. On obtient ainsi :

$$qmm'bl\int_R^7 \frac{dz}{(b^2+z^2)^{\frac{3}{2}}} = \frac{qmm'bl}{b^2}\left(\frac{z}{\sqrt{z^2+b^2}}\right)_R^7 = \frac{mm'}{b^2}\,l\times t',$$

avec $t'=0,0936$.

4° L'action de la masse d'électricité répandue sur la tige fixe, sur la masse répandue sur le levier. Cette action, qui donnerait lieu à une intégrale double assez pé-

nible, est tout à fait négligeable. En effet, en supposant cette masse concentrée à l'origine de la tige, au premier élément de cette tige, ce qui augmente considérablement l'action sur le levier, cette action ne serait encore que le centième environ de l'action des sphères l'une sur l'autre.

Le moment de la force électrique qui s'exerce entre les deux sphères est donc multiplié par le facteur $(1 + t + t')$.

Il reste encore à évaluer l'action que les sphères fixes à l'état neutre exercent sur le levier électrisé. Cette action est très faible; je l'ai mesurée à différentes reprises, en mettant le levier au sol et en l'attirant alternativement par les boules A et B, puis en comparant les déviations ainsi obtenues à celles que la même pile donne dans l'observation ordinaire. J'ai trouvé des rapports très faibles, variant entre $\frac{1}{40}$ et $\frac{1}{50}$. En prenant $\frac{1}{45}$, je suis certainement très rapproché de la vérité, c'est-à-dire que l'action des deux sphères est augmentée par la présence de la boule neutre, de $\frac{1}{45}$ de sa valeur, $n = 1,023$:

Enfin il faut doubler toutes les actions, puisque je me servais de deux paires de boules; et j'arrive à la formule définitive

$$\frac{2VV' \times k^2 R^2}{b^2} l \times n \times (1 + t + t') = C\alpha,$$

dans laquelle V et V' désignent les potentiels à mesurer; R les rayons des boules $1^{cm},5$; b la distance des sphères, l le bras de levier, $0^{m},25$; k le facteur représentant l'influence de l'enveloppe, $k^2 = 1,130$; n l'influence de la boule neutre, $1,023$; $1 + t + t'$ l'influence des tiges, $1,211$.

Le facteur $k^2 n (1 + t + t') = 1,40$ représente la constante de l'appareil. Je l'ai déterminé aussi rigoureusement que possible. Une erreur commise dans cette détermination n'altère pas le rapport des forces électromotrices trouvées : les nombres donnés ne seraient plus alors des nombres absolus, mais des nombres relatifs. Il est pro-

bable que la valeur trouvée pour cette constante est exacte; et la probabilité est d'autant plus grande, que les résultats définitifs se rapprochent davantage de ceux que M. Thomson a trouvés par une méthode et un appareil tout différents.

En remplaçant les lettres par leurs valeurs dans la formule précédente,

$$VV' = A \times b^2 \times 0,00003285o;$$

b est la distance du centre des boules. Dans toutes les déterminations précédentes, je l'ai supposée constante et égale à 10^{cm}. Mais, quand le levier est attiré ou repoussé d'un angle α, la distance devient $b \pm l\alpha$, $+$ dans le cas de la répulsion et $-$ dans celui de l'attraction. En remplaçant α et l par leurs valeurs, on peut écrire

$$VV' = 0,0032850\,A \pm 0,000012\,A^2.$$

Le potentiel d'une pile ainsi déterminée est la quantité d'électricité qui se répand sur une sphère de rayon égal à 1^{cm}, et en communication avec le pôle isolé de la pile, l'autre pôle étant au sol.

Les nombres donnés sont exprimés en unités électriques. On dit qu'une molécule est chargée de l'unité d'électricité lorsque cette molécule, agissant sur une molécule identique, chargée de la même quantité d'électricité et placée à la distance de 1^{cm}, produit une répulsion égale à une unité de force (dyne).

4° *Piles.* — J'avais pensé pouvoir charger les boules mobiles d'une quantité d'électricité constante, en employant une pile déterminée et toujours la même. Mais je me suis bientôt aperçu qu'aucune pile ne remplissait cette condition d'une façon rigoureuse. Elles éprouvent toutes des variations assez rapides [1], et elles ne peuvent pas

---

[1] Ces variations ne peuvent pas être attribuées au changement de la

être considérées comme constantes du jour au lendemain, par exemple. J'ai donc été obligé de mesurer à chaque fois la masse d'électricité mobile en faisant communiquer les boules fixes avec la pile chargeant le levier.

L'observation comprenait donc : 1° la répulsion que la charge du levier exerçait sur elle-même; 2° la déviation que la pile à étudier donnait au levier chargé; 3° une deuxième étude de la charge du levier. On admettait comme masse chargeant le levier au moment de l'étude de la pile la moyenne arithmétique des charges trouvées immédiatement avant et après cette étude.

Couple à chlorure de platine. — Cette pile, formée de zinc, eau salée, platine et chlorure de platine, est assez énergique, mais le chlorure de platine filtre assez rapidement à travers la cloison poreuse (une couche de kaolin retenue par un fragment de vessie) et la pile s'affaiblit graduellement sans qu'on puisse regarder cet affaiblissement comme proportionnel au temps. Ainsi 50 éléments agissant sur eux-mêmes ont donné une déviation variant progressivement, pendant une durée de quinze jours environ, de 16,732 à 8,292, et le potentiel correspondant prend diverses valeurs entre 0,004830 et 0,003351. Rien n'indiquait que l'affaiblissement de la pile fût arrêté quand j'ai abandonné son étude.

Couple à bioxyde de manganèse. — La pile Leclanché, formée de zinc, eau chargée de chlorhydrate d'ammoniaque, charbon et bioxyde de manganèse, donne à peu près le même potentiel que la précédente; mais elle présente d'autres inconvénients : le charbon formant le pôle positif s'imbibe peu à peu de liquide chloruré, et cette eau, gagnant par capillarité la partie supérieure, attaque plus ou moins fortement les métaux qui entourent le char-

---

température ambiante, les piles étant placées dans une cave à température à peu près constante.

bon et le font communiquer au reste de l'appareil. Aussi la force électromotrice mesurée est produite par une différence d'actions chimiques, et celle qui se passe au pôle positif est irrégulière et incertaine, car elle dépend des courants d'air, de la longueur du charbon, etc.

J'avais formé une batterie de 50 éléments, et, afin d'avoir une constance plus grande dans les surfaces en contact, j'avais remplacé l'eau par du sable imbibé. L'effet que je signale s'est produit rapidement : la déviation a varié de 14,252 à 8,356 et le potentiel de 0,00438 à 0,003799.

J'ai pris alors les piles du commerce, telles que les construit l'inventeur : la variation a été moins rapide, mais elle s'est produite encore, et en cinq jours le potentiel a varié de 0,005075 à 0,004178.

Couple de Daniell. — J'ai étudié cette pile pendant longtemps et en chargeant le levier de plusieurs façons, par attraction ou par répulsion : les déviations pour une pile de 10 éléments ont varié, suivant la charge du levier, entre 4,608 et 1,908. J'ai étudié différentes formes de piles : celle qui m'a donné les variations les moins étendues est la pile ordinaire, dans laquelle l'eau acidulée qui entoure le zinc est remplacée par du sable imbibé, la dissolution du sulfate de cuivre restant liquide autour du pôle positif. Mais, quelle que soit la forme employée, cette pile ne reste pas constante. Elle éprouve des variations dont il m'a été impossible de me garantir. J'ai trouvé des nombres variant, sans cause appréciable, entre les limites extrêmes 0,003826 et 0,003268. Il est même remarquable que ces valeurs extrêmes ont été obtenues le même jour par deux observations faites à quatre heures de distance (25 octobre 1880), bien que ce jour-là la charge du levier fût restée très sensiblement constante.

La moyenne de toutes les mesures faites, au nombre de dix-huit, est 0,003564, et, en négligeant les observations qui paraissent moins bonnes, soit à cause d'accidents survenus,

soit pour des causes diverses appréciables, la moyenne devient (pour huit observations) 0,003515.

Ce sont des nombres un peu plus faibles que ceux donnés par M. Thomson, mais la concordance n'en est pas moins très suffisante.

Comme remarque particulière, je puis ajouter que la pile ne prend réellement un potentiel à peu près constant qu'après deux ou trois jours de charge : jusque-là le potentiel est sensiblement plus faible, puis il devient constant, dans les limites dont je viens de parler, pendant plusieurs mois ; plus tard la pile s'affaiblit rapidement lorsque le sulfate de cuivre, en gagnant par capillarité de proche en proche, a atteint le zinc. Une pile montée depuis plus de six mois avait encore le potentiel 0,003089.

Couple à sulfate de cuivre. — Ces piles à un seul liquide, formées de zinc amalgamé, sulfate de cuivre et cuivre, sont intéressantes parce qu'elles forment l'état auquel arrive la pile de Daniell au bout d'un certain temps. Mais ces piles ne restent pas constantes et s'affaiblissent très rapidement, parce que le zinc est rongé continuellement par le sulfate de cuivre et finit même par disparaître complètement.

Aussi j'ai trouvé des potentiels variant de 0,002880 à 0,001593.

Couple de Bunsen. — Je chargeais ces piles au moment même de m'en servir. Le zinc amalgamé était entouré de sable imbibé d'eau acidulée. J'ai obtenu le potentiel 0,006039 comme moyenne de quatre observations très concordantes. Il est à remarquer que l'étude des courants a donné à M. Ed. Becquerel le rapport 1,70 entre cette pile et celle de Daniell, et les deux nombres absolus que je donne ici sont dans le rapport 1,72.

Couple de Volta. — J'ai également étudié cette pile, surtout à cause du grand intérêt historique qu'elle présente et de la facilité avec laquelle on peut la monter. Je prenais une pile à tasses remplies de sable constamment mouillé

d'eau acidulée; cette pile, qui n'aurait fourni qu'une faible intensité, donnait un potentiel assez élevé, 0,003281, très rapproché de celui de la pile Daniell : ce qui est très naturel, puisque la polarisation des électrodes n'avait aucun effet, la pile restant ouverte.

Voici un Tableau résumant les résultats précédents :

	UNITÉS		
	C. G. S.	ordinaires.	
Couple de Volta	0,003281	0,0001048	"
» sulfate de cuivre	2880	0920	maximum.
» Daniell	3564	1138	moyenne.
» Leclanché	4438	1417	maximum.
» chlorure de platine	4830	1542	id.
» Bunsen	6039	1928	moyenne.

On a employé, dans ce travail, le système d'unités C.G.S., dans lequel les unités fondamentales sont : *la longueur du centimètre, la masse du gramme, la durée d'une seconde moyenne*. De ces unités, indépendantes de la position géographique de l'observateur, et par conséquent absolues, on déduit l'unité de force, qui est la *dyne;* et le rapport numérique de la dyne au poids de 1^{gr} est le rapport des accélérations, c'est-à-dire g. Les nombres de la deuxième colonne ont été obtenus en divisant ceux de la première par la racine carrée de $g = 980^{cm},88$, intensité de la pesanteur à Paris. Ils représentent une certaine masse d'électricité, l'unité de masse électrique étant celle qui, agissant sur elle-même à 1^{cm} de distance, se repousse avec une force égale à un gramme.

SUR LA RÉSISTANCE A LA FLEXION DU VERRE TREMPÉ;

Par M. de la BASTIE.

L'Académie a bien voulu accueillir avec intérêt les premiers résultats de mes recherches sur le verre trempé. La résistance au choc du verre modifié par la trempe avait paru remarquable. Aujourd'hui que le verre trempé est entré définitivement dans le domaine de l'application, il est devenu plus facile d'apprécier exactement sur des échantillons nombreux et homogènes ses principales propriétés. J'ai l'honneur de transmettre à l'Académie le résultat d'essais qui ont été récemment faits au laboratoire d'épreuves de M. Thomasset sur la résistance comparée à la flexion des verres et glaces ordinaires et des verres et glaces trempés.

Le Tableau A se rapporte à trente-six essais comparatifs. Il montre que :

1° L'élasticité est plus que doublée dans le verre trempé.

2° Le verre simple trempé a une résistance environ 2,5 fois plus grande que le verre double ordinaire.

3° Le verre demi-double trempé est environ 3,10 fois plus résistant que le verre double ordinaire.

Le Tableau B résume quarante-trois essais. Il montre que :

1° Tandis que les flèches prises par les glaces ordinaires sont si faibles qu'elles n'ont pu être relevées, les glaces trempées s'infléchissaient sous les charges.

2° Les glaces polies, trempées, ayant des épaisseurs variant de 6^{mm} à 13^{mm}, présentaient une résistance de 3,67 fois plus grande que celle des glaces ordinaires d'épaisseurs sensiblement égales.

3° Les glaces brutes trempées avaient une résistance environ 5,33 fois plus grande que celle des glaces brutes ordinaires.

Tableau A. — *Essais sur la résistance du verre à vitres à la flexion.*

Nature du verre.		Épaisseurs moyennes des feuilles en millimètres.	Moyenne des flèches précédant la rupture en fractions de la portée L.	Résistance par centimètre carré de section correspondant à la charge de rupture en kilogrammes.	Rapports des résistances du verre trempé au verre ordinaire.	Observations.
Verre simple......	Ordinaire.	mm 1,85	$0,0166\ L = \frac{1}{60}\ L$	kg 471,30	2,14	Expériences de M. Thomasset (procès-verbal du 27 mars 1880).
	Trempé...	1,8	$0,0455\ L = \frac{1}{22}\ L$	1011,33		
Verre demi-double.	Ordinaire.	2,76	$0,0121\ L = \frac{1}{83}\ L$	413,85	3,02	
	Trempé...	2,73	$0,0275\ L = \frac{1}{36}\ L$	1249,73		
Verre double......	Ordinaire.	3,82	$0,0079\ L = \frac{1}{127}\ L$	402,05	2,61	
	Trempé...	3,78	$0,0214\ L = \frac{1}{47}\ L$	1053,25		

Rapports des résistances
- du verre simple trempé au verre demi-double ordinaire.......... 2,44
- du verre simple trempé au verre double ordinaire............... 2,51
- du verre demi-double trempé au verre double ordinaire..... 3,10

TABLEAU B. — *Essais sur la résistance des glaces à la flexion.*

NATURE DES GLACES.	ÉPAISSEURS moyennes des glaces en millimètres.	MOYENNE DES FLÈCHES précédant la rupture en fractions de la portée L.	RÉSISTANCE par centimètre carré de section correspondant à la charge de rupture en kilogrammes.	RAPPORTS des résistances des glaces trempées aux glaces ordinaires.	OBSERVATIONS.
Glaces polies ordinaires........	mm de 10 à 12	//	kg 356,200	3,67	Il a été fait huit essais sur des glaces polies sur les deux faces, variant de 10mm à 12mm d'épaisseur.
Glaces polies trempées.........	de 6,7	$0,0124\,L = \frac{1}{80}\,L$	1307		Moyenne de sept essais faits sur des glaces trempées polies sur les deux faces, variant de 6mm,7 à 13mm,1 d'épaisseur.
	à 13,1	$0,0100\,L = \frac{1}{100}\,L$			
Glaces brutes ordinaires.......	de 11,2 à 30	//	260,100	5,33	Il a été fait seize essais sur des glaces ordinaires brutes sur les deux faces, variant de 11mm à 30mm d'épaisseur.
Glaces brutes trempées.........	de 12	$0,0087\,L = \frac{1}{115}\,L$	1386,500		Il a été fait douze essais sur des glaces trempées brutes sur les deux faces, variant de 12mm à 25mm d'épaisseur.
	à 18	$0,0087\,L = \frac{1}{115}\,L$			Expérience de M. Thomasset (procès-verbal du 5 avril 1880).
	et 25	$0,0145\,L = \frac{1}{69}\,L$			

SUR LA SÉPARATION DES AMMONIAQUES COMPOSÉES;

Par M. E. DUVILLIER,
Docteur ès sciences physiques,
Maître de Conférences de Chimie à la Faculté des Sciences de Lille,

Et M. A. BUISINE,
Préparateur de Chimie à la Faculté des Sciences de Lille.

Notre but, en commençant cette étude, était d'arriver à séparer nettement les ammoniaques composées dérivant d'un même radical, ce qui est le cas le plus ordinaire, et les ammoniaques dérivant de radicaux différents, dont on trouve le mélange dans certains cas, entre autres dans le produit commercial connu sous le nom de *triméthylamine*.

La question, malgré les beaux travaux d'Hofmann sur ce sujet, n'était pas complètement résolue ; les principes de la méthode en étaient posés, mais celle-ci, dans certains cas, était défectueuse et ne permettait pas une séparation complète. Il restait à faire disparaître certaines difficultés. Nous croyons avoir atteint ce but.

Mais dans cette étude nous avons souvent rencontré dans la préparation des bases de sérieuses difficultés, ce qui nous a conduits à élargir le cadre de nos recherches, en nous obligeant à revoir et à étudier leur préparation. Nous nous sommes efforcés de rendre aussi pratique que possible la préparation en grand de ces bases à l'état de pureté.

Dans cette première Partie de ce travail nous donnerons le procédé général que nous proposons pour la séparation des bases ammoniées, les résultats de nos recherches sur la triméthylamine commerciale, et nos études sur la préparation et la séparation des méthylamines et des éthylamines.

I. — Historique. — Procédé général.

Dans les différents procédés suivis pour préparer les ammoniaques composées, on obtient rarement une seule base; en général, les trois ammoniaques composées dérivant d'un même radical alcoolique se forment en même temps en proportions variables; souvent même il se forme aussi une certaine quantité de la base quaternaire. Ainsi, d'après Hofmann (1), l'action du chlorure d'éthyle sur l'ammoniaque fournit les trois éthylamines à peu près en parties égales; l'action du bromure d'éthyle sur l'ammoniaque fournit principalement de la monoéthylamine, un cinquième environ de diéthylamine et une trace seulement de triéthylamine; l'action des iodures sur l'ammoniaque fournit de même les trois bases, comme l'a montré Hofmann (2), et même le procédé indiqué par M. Wurtz (3) pour préparer les bases primaires, qui consiste à traiter les éthers cyaniques et cyanuriques par la potasse, fournit une petite quantité de bases tertiaires. Heintz a montré, en effet, qu'en préparant l'éthylamine par le procédé de M. Wurtz, en traitant le cyanate d'éthyle par la potasse, il se formait toujours une petite quantité de triéthylamine (4).

Il importe donc, si l'on veut obtenir des bases pures, d'avoir à sa disposition un procédé qui permette d'effectuer avec précision la séparation des bases primaires, secondaires et tertiaires; quant aux bases quaternaires, elles ne se trouvent jamais, à l'état de liberté, mélangées avec les trois autres; ces bases, en effet, ne sont pas déplacées de leurs sels par la potasse, et, lorsqu'elles sont libres, elles se décomposent par la distillation, en donnant des triamines; nous n'avons donc pas à nous en occuper.

---

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. III, p. 776; 1870.
(2) *Proceedings of the royal Society*, t. XI, p. 66; 1860.
(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXX, p. 447; 1850
(4) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIX, p. 34; 1864.

Hofmann (¹), le premier, s'est occupé de cette question sur le mélange des trois éthylamines qu'il obtenait par l'action de l'iodure d'éthyle sur l'ammoniaque. Il montra d'abord que leur séparation n'était pas possible par distillations fractionnées, quoique les points d'ébullition de ces trois bases diffèrent notablement; ainsi la monoéthylamine bout à 18°, la diéthylamine à 57° et la triéthylamine à 91°. C'est alors qu'il proposa le procédé de séparation par l'éther oxalique, qui a l'avantage d'être général. Ce procédé consiste à verser dans le mélange des trois bases anhydres, qu'on obtient à cet état en les mettant en digestion sur de la soude en plaques, de l'éther oxalique sec en léger excès. Dans ces conditions il reconnut que la monoéthylamine donne une oxamide, la diéthyloxamide, corps solide,

$$\underbrace{\begin{matrix}CO, OC^2H^5\\ | \\ CO, OC^2H^5\end{matrix}}_{\text{Oxalate d'éthyle.}} + \underbrace{2(AzH^2, C^2H^5)}_{\text{Monoéthylamine.}}$$

$$= \underbrace{\begin{matrix}CO, AzH, C^2H^5\\ | \\ CO, AzH, C^2H^5\end{matrix}}_{\text{Diéthyloxamide.}} + \underbrace{2(C^2H^5, OH)}_{\text{Alcool.}};$$

que la diéthylamine fournit un éther, le diéthyloxamate d'éthyle, liquide insoluble dans l'eau,

$$\underbrace{\begin{matrix}CO, OC^2H^5\\ | \\ CO, OC^2H^5\end{matrix}}_{\text{Oxalate d'éthyle.}} + \underbrace{AzH(C^2H^5)^2}_{\text{Diéthylamine.}}$$

$$= \underbrace{\begin{matrix}CO, Az(C^2H^5)^2\\ | \\ CO, OC^2H^5\end{matrix}}_{\text{Diéthyloxamate d'éthyle.}} + \underbrace{C^2H^5, OH}_{\text{Alcool.}};$$

et que la triéthylamine ne réagit pas. En chauffant et re-

(¹) *Proceedings of the royal Society*, t. XI, p. 66; 1860.

cueillant les vapeurs, on obtient la triéthylamine. Le résidu laisse déposer de la diéthyloxamide, que l'on sépare par pression; reprise par l'eau, elle se dépose en beaux cristaux qui, décomposés par la potasse, donnent la monoéthylamine pure. Quant au liquide huileux qui reste, on le refroidit à 0° pour laisser déposer les dernières portions de diéthyloxamide, puis on le distille en recueillant séparément ce qui passe à 260°; c'est alors l'éther diéthyloxamique qui, par sa décomposition, donne la diéthylamine.

Heintz (¹) répéta les expériences d'Hofmann. Après avoir séparé la triéthylamine, afin d'enlever toute la diéthyloxamide, il traita le produit par l'eau chaude. Dans ces conditions il ne put constater la présence de l'éther diéthyloxamique, éther qui cependant est huileux et insoluble dans l'eau. Mais il remarqua que les eaux mères de la diéthyloxamide devenaient très acides; il les satura par un lait de chaux et parvint à en séparer deux sels, le monoéthyloxamate de chaux, qui a pour formule

$$\left(\begin{array}{l}\mathrm{CO, AzH, C^2H^5}\\ \quad|\\ \mathrm{CO, O}\end{array}\right)^2 \mathrm{Ca} + 2\,\mathrm{H^2O},$$

et le diéthyloxamate de chaux, qui a pour formule

$$\left[\begin{array}{l}\mathrm{CO, Az(C^2H^5)^2}\\ \quad|\\ \mathrm{CO, O}\end{array}\right]^2 \mathrm{Ca}.$$

Le monoéthyloxamate de chaux, très peu soluble, se dépose le premier en aiguilles brillantes; le diéthyloxamate de chaux, très soluble, reste dans les eaux mères. On sépare le monoéthyloxamate de chaux d'une trace de diéthyloxamide, qui peut le souiller, par un lavage à l'alcool, où il est insoluble.

Hofmann (²) montra ensuite que, si Heintz n'avait pas

(¹) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXVII, p. 46; 1863.
(²) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. III, p. 776; 1870.

observé la présence de l'éther diéthyloxamique, c'est qu'il n'avait pas opéré comme il l'indiquait et qu'en reprenant le mélange par l'eau chaude il avait saponifié cet éther, qui est peu stable, et l'avait transformé ainsi en acide diéthyloxamique.

Dans le même travail, Hofmann annonce que, lorsqu'on fait agir les bases anhydres sur l'éther oxalique, il faut chauffer le mélange en vase clos, pour que la réaction soit complète, car les dernières portions de diéthylamine réagissent difficilement.

Wallach et Weist (1), en versant de la monoéthylamine sèche dans de l'éther oxalique, furent surpris de n'obtenir qu'une faible quantité de diéthyloxamide; celle-ci se trouvait remplacée par un résidu huileux abondant, qu'ils reconnurent être du monoéthyloxamate d'éthyle :

$$\begin{array}{l} CO, AzH, C^2H^5 \\ | \\ CO, OC^2H^5. \end{array}$$

Ils en conclurent qu'en opérant la séparation des bases éthylées dans les conditions indiquées par Hofmann il devait se former une notable quantité de cet éther, ce qui rendait le procédé de séparation d'Hofmann incomplet, car les deux éthers monoéthyloxamique et diéthyloxamique se séparent difficilement par distillation, leurs points d'ébullition étant assez voisins, 250° et 260°. Cependant Wallach et Weist, pour les séparer, proposèrent de refroidir le mélange des deux éthers pour enlever le reste de la diéthyloxamide, qui cristallise dans ces conditions, puis de traiter le résidu huileux par l'eau froide; le monoéthyloxamate d'éthyle se dissout; la partie insoluble distillée fournit le diéthyloxamate d'éthyle pur et, par sa décomposition, la diéthylamine.

---

(1) *Annalen der Chemie*, t. CLXXXIV, p. 58 et 60; 1876.

La diéthylamine est donc, comme on le voit, la plus difficile des éthylamines à obtenir pure.

Pour terminer l'historique de la séparation des bases ammoniées, il nous reste à citer le procédé indiqué par Carey-Lea (1) pour effectuer la séparation des éthylamines. Ce procédé consiste à traiter le mélange des éthylamines privées d'ammoniaque par l'acide picrique. Cet acide donne avec les éthylamines trois picrates doués de solubilités différentes. Les picrates de monoéthylamine et de triéthylamine sont cristallisables, et celui de monoéthylamine est le moins soluble, tandis que le picrate de diéthylamine forme une huile lourde. La séparation de la monoéthylamine de la triéthylamine se fait alors en agitant la solution aqueuse de ces bases avec de l'éther, qui dissout la triéthylamine. Ce procédé ne permet pas d'effectuer une séparation complète des éthylamines, et en outre il a le grave inconvénient d'exiger le maniement de quantités notables de picrates alcalins.

Enfin Carey-Lea (2) a proposé, pour obtenir la méthylamine, de traiter par l'acide oxalique le mélange des bases non séparées de l'ammoniaque, d'évaporer et de reprendre par l'alcool, qui laisse l'oxalate d'ammoniaque insoluble. Ce procédé permet de séparer l'ammoniaque des méthylamines, mais il ne permet pas d'effectuer la séparation des méthylamines.

Nous sommes parvenus, en combinant et en modifiant ces différents procédés, à obtenir un moyen de séparation pratique et surtout complet des bases ammoniées, même lorsqu'on a un mélange de plusieurs séries de bases. Un avantage de notre procédé que nous croyons devoir faire ressortir, c'est que, toutes les fois que nous l'avons pu, nous avons isolé les bases en les engageant dans des com-

---

(1) *Répertoire de Chimie pure*, t. IV, p. 446; 1862.

(2) *Ibid.*, t. IV, p. 445; 1862.

binaisons solides et bien cristallisées, qu'on purifie facilement, ce qui permet une séparation facile et bien préférable à la séparation par distillations fractionnées d'éthers, dont les points d'ébullition sont élevés et très voisins.

Ce procédé nous a donné de très bons résultats, et c'est en l'appliquant que nous sommes parvenus à séparer les bases nombreuses qui entrent dans le produit connu sous le nom de *triméthylamine commerciale*.

Ce procédé consiste, lorsqu'on a le mélange des bases privées d'ammoniaque, à effectuer leur séparation par deux traitements successifs par l'éther oxalique. Le premier traitement se fait sur la *solution aqueuse* des bases; dans ces conditions toutes les monamines sont précipitées à l'état d'oxamides. La partie qui n'a pas été précipitée est décomposée; les bases mises en liberté sont desséchées et recueillies dans l'alcool absolu. On soumet alors cette *solution alcoolique* des bases à l'action de l'éther oxalique; dans ce second traitement par l'éther oxalique, les diamines et une trace de monamine qui peuvent rester sont transformées en éthers oxamiques; quant aux triamines, elles sont, comme on le sait, sans action sur l'éther oxalique ; on les obtient en distillant le mélange.

Comme exemple d'application de ce procédé de séparation, et pour bien montrer la manière d'opérer, nous allons exposer en détail un travail que nous venons de terminer sur la triméthylamine commerciale, produit dans lequel nous sommes parvenus à démontrer la présence et à opérer nettement la séparation de la monométhylamine, de la diméthylamine, de la triméthylamine, de la monoéthylamine, de la monopropylamine et de la monobutylamine.

Mais cet exemple de séparation des nombreuses bases ammoniées que nous venons de citer est un cas très compliqué qui se présente rarement; en général, on n'a à séparer que les trois bases d'un même radical, et, suivant les cas, notre procédé peut être légèrement modifié. Aussi

nous passerons ensuite en revue la séparation des méthylamines, des éthylamines, etc.

Mais auparavant, comme dans ces opérations on emploie une grande quantité d'éther oxalique et que la préparation de cet éther est délicate, nous allons donner le moyen qui nous a le mieux réussi pour le produire.

Le procédé que nous employons pour obtenir l'éther oxalique est celui indiqué par Löwig [1], que nous avons légèrement modifié. Nous nous servons pour cette opération d'un appareil formé d'une cornue tubulée, de manière à pouvoir y placer un thermomètre, d'une allonge et d'un ballon-récipient à long col; ce ballon est mis, à l'aide d'un tube, en communication avec un serpentin bien refroidi de manière à condenser les produits les plus volatils qui prennent naissance dans le cours de l'opération. La figure ci-dessous indique suffisamment la disposition de l'appareil.

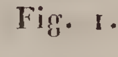
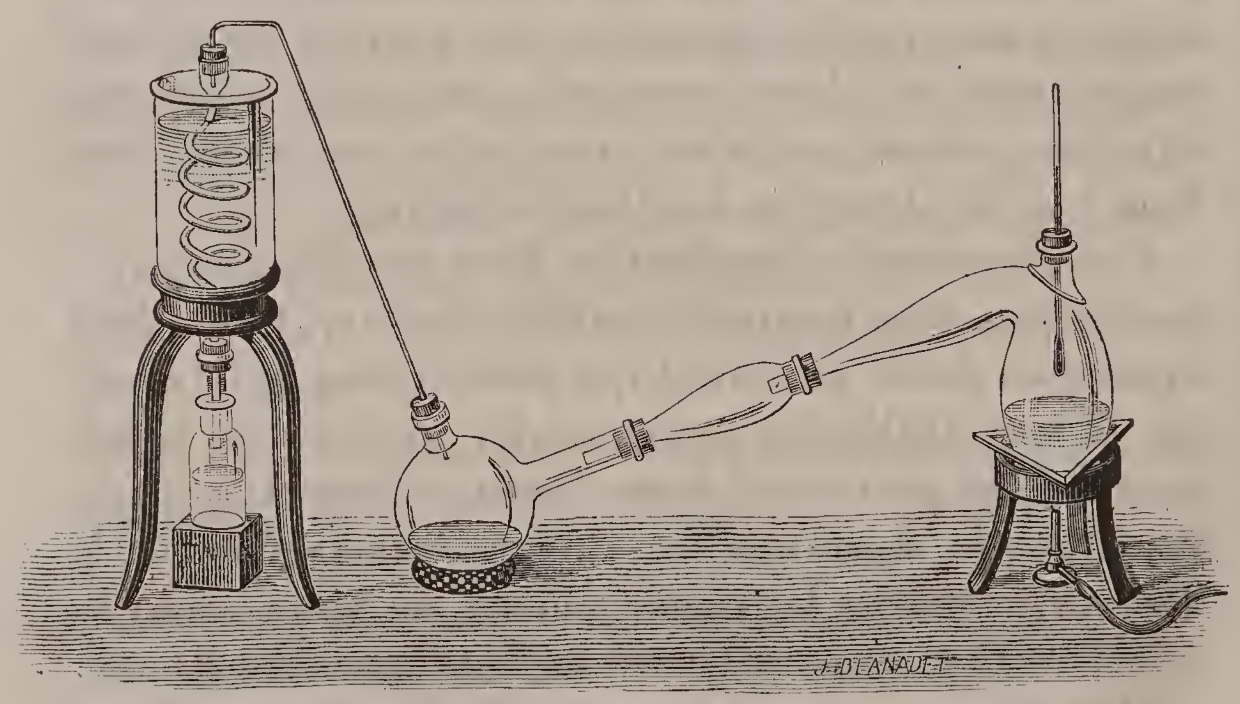


Fig. 1.



On place dans la cornue 440gr d'acide oxalique parfaitement desséché et 550gr d'alcool absolu. On chauffe et on

[1] *Jahresbericht der Chemie*, p. 597; 1861.

sépare ce qui passe avant 110°. On distille alors rapidement le reste, et tout ce qui passe se condense en partie dans le ballon et en partie dans le serpentin, d'où on le reçoit dans un flacon. Ce qui a été recueilli dans le ballon est lavé à plusieurs reprises avec de l'eau distillée; dans le dernier lavage on ajoute à l'eau une petite quantité d'une solution de carbonate de soude, pour enlever les dernières traces d'acidité. On décante alors la couche d'éther oxalique que l'on sèche sur du sulfate de cuivre anhydre; on filtre et on distille, en recueillant séparément ce qui passe à partir de 183°; c'est alors de l'éther oxalique pur.

Quant aux eaux de lavage de l'éther oxalique, elles sont très acides; par concentration, elles fournissent une grande quantité d'acide oxalique qui a distillé dans la préparation et qui est par conséquent parfaitement pur. On retrouve ainsi le tiers environ de l'acide oxalique employé.

La portion qui passe avant 110°, après dessiccation sur du carbonate de potasse, est distillée à plusieurs reprises sur de la chaux vive; elle fournit ainsi une certaine quantité d'alcool absolu, qu'on utilise dans une nouvelle opération. On retrouve par ce moyen un tiers environ de l'alcool employé d'abord.

Les produits les plus volatils, qui ont été condensés à l'aide du serpentin, sont séchés sur du sulfate de cuivre anhydre, puis rectifiés avec le thermomètre à l'aide du tube à boules de MM. Le Bel et Henninger; il passe d'abord une assez grande quantité d'éther formique, puis il distille de l'alcool, et il reste dans le ballon comme résidu un peu d'acide oxalique.

Voici les résultats d'une opération :

15^{kg} d'acide oxalique du commerce nous ont donné 5^{lit} environ d'éther oxalique pur, 1^{lit},5 d'éther formique, et de plus nous avons retrouvé le tiers environ de l'acide oxalique et plus du tiers de l'alcool employés.

II. — Triméthylamine commerciale.

Les mélasses que l'on produit dans la fabrication du sucre de betteraves servent en grande partie à la fabrication de l'alcool. Les vinasses, résidus de cette dernière préparation, sont concentrées, puis calcinées; elles donnent ainsi le salin brut de betteraves à l'aide duquel on prépare le carbonate de potasse raffiné.

Dans la calcination des vinasses on avait déjà remarqué qu'il se dégageait de l'ammoniaque en abondance. M. Vincent eut l'idée d'opérer en vase clos la calcination des vinasses et de recueillir tous les produits volatils qui se dégageaient en pure perte. Il sépara ces produits et en donna la liste (1).

En fait de bases volatiles qui se dégagent dans cette calcination, M. Vincent ne cite que l'ammoniaque et la triméthylamine, qui seule l'accompagne, dit-il; il appuie même sur ce fait en faisant observer qu'il est digne de remarque qu'il lui ait été impossible de déceler la présence des autres méthylamines (2). Pour séparer les deux bases qu'il a signalées dans les produits de la calcination des vinasses, M. Vincent en forme les chlorhydrates et sépare le chlorhydrate d'ammoniaque par cristallisation; le chlorhydrate de triméthylamine reste dans les eaux mères.

Ayant obtenu ainsi une grande quantité de triméthylamine, il en fit quelques sels et décrivit son action sur les solutions métalliques (3). Plus tard, il appliqua son chlorhydrate de triméthylamine à la fabrication industrielle du chlorure de méthyle (4), en montrant que vers 300° ce

(1) *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XXVII, p. 154; 1877.
(2) *Ibid.*, t. XXVII, p. 151; 1877.
(3) *Ibid.*, t. XXVII, p. 150; 1877.
(4) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXXIV, p. 1139; 1877.

sel se décompose complètement en chlorure de méthyle et ammoniaque.

Enfin, tout récemment, MM. Ortlieb et Muller [1] ont proposé d'employer la triméthylamine commerciale à la fabrication du carbonate de potasse, par un procédé identique à celui de Solvay pour la fabrication du carbonate de soude. Les chlorhydrates des bases ammoniées, étant très solubles, se séparent beaucoup plus facilement que le chlorhydrate d'ammoniaque du bicarbonate de potasse formé.

Ayant eu entre les mains plusieurs échantillons de cette triméthylamine commerciale, nous eûmes l'idée de vérifier sa pureté. Nous avons d'abord constaté que le produit ne renfermait pas d'ammoniaque; le chlorhydrate était complètement soluble dans l'alcool. Mais, d'un autre côté, le chloroplatinate formé avec ce produit était loin de correspondre au chloroplatinate de triméthylamine; un échantillon, par exemple, renfermait 38,98 pour 100 de platine, tandis que la théorie demande pour le chloroplatinate de triméthylamine 37,22 pour 100 de platine; en outre, la cristallisation de ce chloroplatinate présentait différentes sortes de cristaux, les uns en aiguilles, d'autres en grains mamelonnés. Enfin le produit précipitait abondamment par l'éther oxalique. Tous ces caractères nous indiquèrent nettement que le produit était loin d'être de la triméthylamine pure.

Pour purifier ce produit, nous l'avons traité par l'éther oxalique en suivant la méthode générale de séparation des bases ammoniées que nous avons indiquée brièvement dans ce qui précède.

A cet effet, on titre d'abord la solution aqueuse de triméthylamine commerciale, puis on y ajoute une quantité d'éther oxalique calculée de manière à former des oxamides,

---

(1) *Bulletin scientifique du département du Nord*, p. 272 et 359; 1880.

en supposant que l'alcalinité de la solution soit due à des bases primaires. L'éther oxalique doit être ajouté peu à peu dans la solution aqueuse des bases en agitant vivement, et, afin d'éviter autant que possible l'élévation de la température du mélange, on le maintient dans la glace. Il se forme un dépôt blanc. Ce précipité diffère de celui que donne dans les mêmes conditions la monométhylamine et la monoéthylamine, en ce qu'il n'apparaît pas immédiatement, qu'il augmente lentement, qu'il est moins cristallin et que la masse est beaucoup plus pâteuse.

On abandonne le mélange dans la glace jusqu'au lendemain; il est alors pris en masse. On sépare le dépôt en pressant la masse dans une toile. Quant à la liqueur, très alcaline, elle est chauffée au bain-marie, de manière à recueillir les bases qui n'ont pas réagi et l'alcool formé dans la réaction; il reste un liquide qui, par des concentrations successives, fournit de nouveaux dépôts qu'on sépare, qu'on presse et qu'on ajoute au premier. Enfin on abandonne la dernière eau mère sirupeuse dans un endroit frais, pour qu'elle puisse abandonner tout ce qu'elle peut déposer.

Traitement des produits précités dans l'action de la triméthylamine commerciale sur l'éther oxalique.

Les dépôts obtenus en traitant par l'éther oxalique la solution aqueuse de triméthylamine commerciale sont nécessairement formés par des oxamides de bases primaires. En les traitant par l'eau, on en sépara trois produits différents : l'un, presque insoluble dans l'eau, qui à chaud vient surnager la liqueur en formant une masse fondue se prenant par refroidissement en un gâteau solide, gras, cireux, que nous désignons sous le nom de *produit I;* après la séparation de ce produit, la solution aqueuse concentrée laisse déposer un autre produit en grains, plus soluble dans l'eau

(*produit II*); enfin, par concentration des eaux mères de ce second produit, on obtient un produit plus soluble, surtout à chaud, se déposant en grains et quelquefois en aiguilles opaques (*produit III*).

Produit I. — La masse cireuse que l'on obtient en reprenant par l'eau chaude les dépôts obtenus en traitant la triméthylamine commerciale par l'éther oxalique est purifiée par plusieurs épuisements avec une petite quantité d'eau bouillante, dans laquelle elle est peu soluble; dans ces conditions, ce qui ne se dissout pas forme une masse presque fondue qui se rassemble à la surface en donnant par refroidissement un gâteau dur, cassant et gras au toucher. Quant aux liqueurs d'épuisement, elles laissent déposer, par refroidissement et ensuite par des concentrations, la petite quantité de ce produit qu'elles ont dissous, sous forme de flocons blancs, légers, en suspension dans le liquide.

Ce produit, ainsi purifié par l'eau, est repris ensuite par l'alcool ordinaire bouillant, qui le dissout très facilement. La solution alcoolique est neutre; on filtre, et par le refroidissement le tout se prend en une masse cristalline de fines aiguilles nacrées. On presse ces cristaux et on les reprend de nouveau par l'alcool. La masse cristalline obtenue est pressée et après dessiccation soumise à l'analyse. Placé dans une étuve, ce produit fond un peu avant 100° en dégageant quelques vapeurs et se sublime.

Soumis à l'analyse, ce produit a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},252$ ont fourni $0^{gr},555$ d'acide carbonique et $0^{gr},230$ d'eau.

II. $0^{gr},300$ ont fourni 37^{cc} d'azote à la température de 15° et sous la pression de 760^{mm}.

Ces nombres conduisent à la composition de la dibutyl-

oxamide, qui a pour formule

$$\begin{array}{l} CO, AzH, C^4H^9 \\ | \\ CO, AzH, C^4H^9. \end{array}$$

	Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
C^{10}.......	60,00	60,64	»
H^{20}......	10,00	10,14	»
Az^2......	14,00	»	14,43
O^2.......	16,00	»	»
	100,00		

Les eaux mères alcooliques de ce produit fournirent un produit qui, à l'analyse, donna les mêmes nombres.

Une portion de ce produit fut traitée par la potasse pour mettre la base en liberté; celle-ci possédait une légère odeur aromatique. On en forma le chloroplatinate; celui-ci fut purifié en le faisant cristalliser dans l'eau et lavant ensuite les cristaux avec de l'alcool. Ce chloroplatinate se dépose de sa solution aqueuse en paillettes jaunes ressemblant à de l'iodure de plomb. Il est légèrement soluble dans l'alcool.

Soumis à l'analyse, ce chloroplatinate a fourni les résultats suivants :

I. $0^{gr},519$ de ce sel fournirent par l'incinération $0^{gr},182$ de platine.

II. $0^{gr},700$ de ce chloroplatinate fournirent 31^{cc} d'azote à la température de $10^o,5$ et sous une pression de $758^{mm},5$.

Ces nombres conduisent à la composition du chloroplatinate de monobutylamine, qui a pour formule

$$(AzH^2, C^4H^9, HCl)^2, PtCl^4.$$

	Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
Pt.......	35,36	35,26	»
Az........	5,01	»	5,27

D'après l'analyse élémentaire du *produit I* purifié et l'analyse du chloroplatinate de la base qu'on en retire par la potasse, on ne peut douter que cette masse cireuse ne soit de la dibutyloxamide; par conséquent, la triméthylamine commerciale renferme de la monobutylamine.

Nous ferons remarquer qu'il pourrait se faire que la butylamine contenue dans la triméthylamine commerciale soit de l'isobutylamine, quoique, en général, les produits pyrogénés qui prennent naissance par l'action de la chaleur sur les substances organiques appartiennent à la série normale. En effet, les propriétés du chloroplatinate de monobutylamine que nous avons obtenu coïncident avec celles du chloroplatinate de butylamine décrit par M. Wurtz [1], qui est celui d'isobutylamine. M. Wurtz avait obtenu en effet la butylamine en traitant par la potasse le cyanate de butyle préparé à l'aide de l'alcool butylique de fermentation, alcool qui est, comme l'a démontré depuis Erlenmeyer [2], de l'alcool isobutylique dont la formule est

$$\begin{matrix} CH^3 \diagdown \\ CH^3 \diagup \end{matrix} CH - CH^2, OH.$$

Produit II. — Ce produit, qui se dépose après la séparation de la dibutyloxamide, se présente en grains mamelonnés; on le purifie d'abord par plusieurs cristallisations dans l'eau, puis en le reprenant plusieurs fois par l'alcool ordinaire bouillant, qui le dissout abondamment. La solution est neutre et se prend, par le refroidissement, en une masse de petites aiguilles, très fines, nacrées, grasses au toucher, qu'on sépare par pression. Cette substance, après dessiccation à l'air, est séchée à l'étuve; elle fond vers 110° en donnant quelques fumées.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLII, p. 167; 1854.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie* (Supplément), t. V, p. 337; 1867.

Soumise à l'analyse, cette substance a fourni les résultats suivants :

I. $0^{gr},2745$ de ce corps fournirent $0^{gr},556$ d'acide carbonique et $0^{gr},241$ d'eau.

II. $0^{gr},300$ donnèrent $42^{cc},5$ d'azote à la température de 12° et sous une pression de 762^{mm}.

Ces nombres conduisent à la composition de la dipropyloxamide, qui a pour formule

$$\begin{array}{l} CO, AzH, C^3H^7 \\ \quad | \\ CO, AzH, C^3H^7. \end{array}$$

	Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
C^8	55,81	55,22	»
H^{16}	9,30	9,72	»
Az^2	16,28	»	16,90
O^2	18,61	»	»
	100,00		

En outre, une certaine quantité de ce produit fut traitée par la potasse, pour mettre la base en liberté, afin d'en former le chloroplatinate. Celui-ci se dépose de sa solution aqueuse sous forme de petits grains cristallins d'un jaune orangé; on le purifie par des lavages à l'alcool ordinaire.

Séché à 100°, ce chloroplatinate a fourni les résultats suivants :

I. $0^{gr},506$ de ce sel fournirent par l'incinération $0^{gr},190$ de platine.

II. $0^{gr},701$ de ce sel fournirent 36^{cc} d'azote à la température de 14° et sous une pression de 753^{mm}.

Ces nombres conduisent à la composition du chloroplatinate de monopropylamine, qui a pour formule

$$(AzH^2, C^3H^7, HCl)^2, PtCl^4.$$

	Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
Pt......	37,22	37,54	»
Az......	5,27	»	5,98

D'après l'analyse élémentaire du *produit II* purifié et l'analyse du chloroplatinate de la base qu'on en retire par la potasse, on ne peut mettre en doute que ce produit ne soit de la dipropyloxamide, ce qui démontre la présence de la monopropylamine dans la triméthylamine commerciale.

Cependant, comme la monopropylamine et la triméthylamine sont deux bases isomères et pour qu'il ne puisse rester aucun doute sur la nature de la base ici obtenue, nous ferons observer que, puisque nous avons obtenu une oxamide, c'est que nous avons affaire à une monamine, et par conséquent à la monopropylamine; son isomère, la triméthylamine, et les triamines, en général, ne donnent, comme on le sait, aucune combinaison avec l'éther oxalique.

En outre, le chloroplatinate que nous avons obtenu est en petits cristaux jaunes, tandis que le chloroplatinate de triméthylamine se présente en gros cristaux d'un rouge orangé, comme le bichromate de potasse.

Dans certains échantillons, lorsque la monopropylamine se trouve en moins grande quantité, il nous a été impossible d'obtenir, par des cristallisations répétées, la dipropyloxamide pure. Dans ce cas, nous avons été amenés à opérer la purification de ce produit de la manière suivante. Nous le décomposons par la potasse, et les bases mises en liberté sont neutralisées exactement par l'acide sulfurique. Les sulfates sont desséchés, puis traités par l'alcool absolu qui en sépare une certaine quantité d'un sulfate insoluble dont nous indiquerons plus loin la nature. La solution alcoolique des sulfates solubles est distillée au bain-marie

pour chasser l'alcool; puis le résidu est traité par la potasse, pour mettre les bases en liberté. On reçoit celles-ci dans l'eau; puis, comme précédemment, on traite cette solution aqueuse des bases par l'éther oxalique, en quantité convenable pour obtenir des oxamides. Dans ces conditions on obtient immédiatement, ou seulement après concentration, selon la concentration de la solution des bases, un dépôt, mélange de dipropyloxamide avec une certaine quantité de dibutyloxamide. On sépare alors facilement ces deux oxamides, comme on l'a vu plus haut, par plusieurs traitements à l'eau chaude.

Produit III. — Ce produit s'obtient par la concentration des eaux mères d'où s'est déposée la dipropyloxamide; il se dépose en grains blancs et quelquefois en aiguilles blanches opaques, semblables à celles de diméthyloxamide. Ce produit est assez soluble dans l'eau, surtout à chaud. On le purifie en le faisant cristalliser plusieurs fois dans l'eau. Il est aussi assez soluble dans l'alcool.

Soumis à l'analyse, ce produit a fourni les résultats suivants :

I. $0^{gr},307$ de ce corps ont fourni $0^{gr},492$ d'acide carbonique et $0^{gr},215$ d'eau.

II. $0^{gr},300$ ont fourni $56^{cc},5$ d'azote à la température de 14° et sous la pression de 770^{mm}.

Ces nombres, comme le montre le Tableau suivant, conduisent, pour ce produit, à une composition intermédiaire entre celle de la diméthyloxamide, qui a pour formule

$$\begin{array}{l} CO, Az H, CH^3 \\ | \\ CO, Az H, CH^3. \end{array}$$

et celle de la dipropyloxamide, qui a pour formule

$$\begin{array}{l} CO, Az H, C^3 H^7 \\ | \\ CO, Az H, C^3 H^7. \end{array}$$

	Calculé. Diméthyloxamide.	Trouvé. I.	Trouvé. II.		Calculé. Dipropyloxamide.
C^4	41,37	46,66	»	C^8	55,81
H^8	6,90	7,47	»	H^{16}	9,30
Az^2	24,14	»	22,43	Az^2	16,28
O^2	27,59	»	»	O^2	18,61
	100,00				100,00

C'est probablement cette petite quantité de dipropyloxamide qu'il est difficile de séparer par des cristallisations, qui vient gêner la cristallisation de la diméthyloxamide et l'empêcher de se déposer en belles aiguilles, comme elle se dépose ordinairement.

Néanmoins une portion de ce produit fut décomposée par la potasse pour mettre les bases en liberté et celles-ci recueillies dans l'eau, puis elles furent saturées par l'acide chlorhydrique. La solution concentrée des chlorhydrates fut ensuite additionnée de chlorure de platine. Il se forma, dans ces conditions, un précipité cristallin en paillettes jaune d'or, présentant tous les caractères du chloroplatinate de méthylamine décrit par M. Wurtz [1]; ces paillettes furent séparées, lavées à l'alcool et analysées.

$0^{gr},579$ de ce chloroplatinate en pailles fournirent à l'incinération $0^{gr},240$ de platine.

Ces nombres conduisent à la composition du chloroplatinate de monométhylamine, qui a pour formule

$$(AzH^2CH^3, HCl)^2, PtCl^4.$$

	Calculé.	Trouvé.
Pt	41,62	41,45

D'après l'analyse et les propriétés de ce chloroplatinate, on ne peut mettre en doute l'existence de la monométhyla-

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXX, p. 457; 1850.

mine parmi les bases retirées du *produit III*, ce qui démontre l'existence de la monométhylamine dans la triméthylamine commerciale.

Après avoir constaté la présence de la diméthyloxamide dans le *produit III*, il nous a été facile d'obtenir la diméthyloxamide parfaitement pure. Pour cela nous avons décomposé le *produit III* par la potasse, reçu les bases dans l'eau, et neutralisé celles-ci par l'acide sulfurique. Après dessiccation, les sulfates furent traités par l'alcool absolu bouillant, qui laisse le sulfate de monométhylamine insoluble et dissout les sulfates des autres ammoniaques composées. Après refroidissement on recueille le dépôt, on le décompose par la soude et on reçoit la base dans l'eau. Celle-ci est traitée par une quantité convenable d'éther oxalique pour former une oxamide; il se forme immédiatement un dépôt cristallin de diméthyloxamide qu'on presse et qu'on purifie par cristallisation. Cette fois, la diméthyloxamide se dépose en belles et longues aiguilles et présente toutes les propriétés connues de la diméthyloxamide.

A l'analyse elle a fourni les résultats suivants :

I. $0^{gr},400$ de ce corps ont fourni $0^{gr},605$ d'acide carbonique et $0^{gr},261$ d'eau.

II. $0^{gr},300$ fournirent $62^{cc},5$ d'azote à la température de 15° et sous une pression de 768^{mm}.

Ces nombres correspondent parfaitement avec la composition de la diméthyloxamide.

	Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
C^4.......	41,37	41,25	»
H^8.......	6,90	7,25	»
Az^2.......	24,14	»	24,59
O^2.......	27,59	»	»
	100,00		

Le dépôt d'oxamides que l'on obtient en traitant la triméthylamine commerciale par l'éther oxalique est donc formé de dibutyloxamide, de dipropyloxamide et de diméthyloxamide. Nous ajouterons que la monobutylamine, que la monopropylamine et que la monométhylamine existent à peu près en parties égales dans la triméthylamine commerciale ; cependant la monométhylamine semble être la plus abondante de ces trois bases.

Après avoir constaté la présence de la monométhylamine dans la triméthylamine commerciale, nous avons été conduits à simplifier un peu le procédé de séparation des bases que renferme ce produit, en nous appuyant sur la propriété que possède le sulfate de monométhylamine d'être insoluble dans l'alcool absolu, ceux des autres bases ammoniées étant tous solubles. Nous opérons maintenant de la manière suivante.

On sature d'abord le produit commercial par l'acide sulfurique, puis on l'amène par concentration à consistance sirupeuse ; on le traite alors par plusieurs fois son volume d'alcool absolu qui précipite le sulfate de monométhylamine ; après un jour de repos on filtre pour séparer le dépôt. On élimine ainsi dès le début et facilement toute la monométhylamine.

Quant à la solution alcoolique des sulfates, on la distille pour chasser l'alcool, puis on décompose le résidu par la soude ; on reçoit les bases dans l'eau et on traite leur solution aqueuse par l'éther oxalique, comme il a été dit plus haut. Le précipité d'oxamides, n'étant plus alors formé que de dibutyloxamide et de dipropyloxamide, se purifie plus facilement. La dibutyloxamide se sépare très facilement par l'eau chaude sous la forme d'un gâteau cireux, comme on l'a vu plus haut, et les eaux mères de ce produit sont formées par de la dipropyloxamide presque pure, très facile à purifier.

Traitement des produits qui n'ont pas été précipités dans l'action de la triméthylamine commerciale sur l'éther oxalique.

Ces produits comprennent la dernière eau mère d'où se sont précipités les trois produits que nous venons d'examiner, et les bases qui n'ont pas réagi. Ces produits sont essentiellement formés par des diamines et des triamines; ils ne peuvent plus contenir que des traces de monamines. On décompose ces produits par la potasse et on reçoit les bases desséchées dans de l'alcool absolu. Pour cela il suffit, avant de recueillir les bases dans l'alcool, de surmonter d'une allonge remplie de fragments de potasse le ballon où se fait la réaction et de chauffer celui-ci au bain-marie; les bases distillent et se dessèchent en passant sur la potasse, puis on les recueille dans des flacons renfermant de l'alcool absolu. On titre leur solution alcoolique, puis on calcule la quantité d'éther oxalique qu'il convient d'employer afin de transformer en éthers oxamiques la totalité des bases qu'elle contient, en supposant toutes celles-ci à l'état de diamines. On place alors l'éther oxalique dans la glace et l'on y introduit lentement la solution alcoolique des bases, en ayant soin d'agiter. Il se fait une légère élévation de température, mais il ne se forme aucun précipité. Le lendemain, on distille au bain-marie pour chasser l'alcool et recueillir les bases qui n'ont pas réagi; puis on traite séparément le produit distillé et le résidu de la distillation.

Traitement du produit distillé.

Le produit distillé est fortement alcalin, il est formé par la solution alcoolique des bases qui, n'ayant pas réagi sur l'éther oxalique, ne peuvent être que des triamines, dont la séparation offre de très grandes difficultés. Dans le cas

présent, le produit distillé ne renferme qu'une seule triamine.

Une certaine quantité du produit distillé fut saturée par l'acide chlorhydrique, puis additionnée de chlorure de platine pour transformer la base en chloroplatinate. Après concentration et refroidissement, on obtient un chloroplatinate en gros cristaux octaédriques, d'un rouge orangé, comme le bichromate de potasse. Ce chloroplatinate, après avoir été lavé à l'alcool pour enlever l'excès de chlorure de platine, fut repris par l'eau et, après cristallisation, analysé. A l'analyse, il répond parfaitement à la composition du chloroplatinate de triméthylamine qui a pour formule

$$[Az(CH^3)^3, HCl]^2, PtCl^4.$$

Il a fourni les résultats suivants :

I. $0^{gr},506$ de ce sel ont laissé par l'incinération $0^{gr},190$ de platine.

II. $0^{gr},700$ de ce sel ont fourni $32^{cc},5$ d'azote à la température de $16°$ et sous la pression de 760^{mm}.

	Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
Pt.......	37,22	37,54	»
Az.......	5,27	»	5,40

Cela démontre la présence de la triméthylamine dans la triméthylamine commerciale; du reste, on ne peut confondre la base ici obtenue avec son isomère, la monopropylamine, pour deux raisons, d'abord parce qu'elle ne se combine pas à l'éther oxalique et ensuite parce que son chloroplatinate est en gros cristaux d'un rouge orangé, tandis que le chloroplatinate de monopropylamine est en petits cristaux jaunes.

Nous ajouterons que la triméthylamine ne se trouve qu'en petite quantité dans le produit commercial, 5 à 10 pour 100 environ.

Traitement du produit non distillé.

Ce qui reste dans la cornue après avoir chassé l'alcool et la triméthylamine, comme on l'a vu plus haut, est sirupeux, neutre et soluble dans l'eau. Il est constitué par des éthers oxamiques, formés par les diamines et par des traces de monamines. On l'étend d'eau, on chauffe la solution vers 50°, puis on y ajoute du lait de chaux, qui saponifie immédiatement les éthers oxamiques; on maintient le mélange à la température de 50° environ et on ajoute du lait de chaux jusqu'à légère alcalinité persistante. On filtre et on concentre au bain-marie, jusqu'à consistance sirupeuse. Par refroidissement on obtient une cristallisation d'un sel en fines aiguilles rayonnées qu'on sépare.

Ces cristaux sont repris par l'eau; il se dépose d'abord un sel peu soluble en fines aiguilles brillantes, légères, ayant l'aspect de l'amiante courte. Ce sel, que nous avons obtenu en petite quantité, est purifié par plusieurs cristallisations dans l'eau; il est insoluble dans l'alcool.

A l'analyse il a fourni les résultats suivants :

I. $0^{gr},593$ de ce sel séché à 140° ont fourni $0^{gr},253$ de sulfate de chaux.

II. $0^{gr},555$ de ce sel séché à 140° ont fourni $43^{cc},5$ d'azote à la température de 16°,5 et sous la pression de $769^{mm},5$.

Ces nombres conduisent à la composition du monopropyloxamate de chaux, qui a pour formule

$$\left(\begin{matrix}\text{CO, AzH, C}^3\text{H}^7\\ |\\ \text{CO, O}\end{matrix}\right)^2\text{Ca}.$$

	Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
Ca.......	13,33	12,54	»
Az.......	9,33	»	9,22

Ceci démontre de nouveau la présence de la propylamine dans la triméthylamine commerciale.

Les eaux mères de ce monopropyloxamate de chaux fournissent par concentration de nouveaux cristaux, un peu plus solubles, en aiguilles plus grosses, brillantes, dures, s'attachant fortement au vase. Dans l'alcool absolu bouillant, ce sel se prend en une espèce d'empois, l'alcool lui enlevant probablement son eau de cristallisation. On le lave à l'alcool ordinaire froid, dans lequel il est insoluble, puis on le purifie par quelques cristallisations dans l'eau.

Soumis à l'analyse, ce sel a fourni les résultats suivants :

I. $0^{gr},688$ de ce sel séché à l'air perdirent, à 150°, $0^{gr},072$ d'eau.

II. $0^{gr},620$ du sel séché à l'air fournirent $0^{gr},261$ de sulfate de chaux.

III. $0^{gr},503$ du sel séché seulement à l'air ont fourni $39^{cc},5$ d'azote à la température de 17° et sous la pression de $761^{mm},5$.

Ces nombres conduisent à la composition du monoéthyloxamate de chaux décrit par Heintz [1], dont la formule est la suivante :

$$\left(\begin{array}{l}\mathrm{CO,Az\,H,C^2H^5}\\ \quad|\\ \mathrm{CO,O}\end{array}\right)^2\mathrm{Ca} + 2\mathrm{H^2O}.$$

	Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Trouvé. III.
$2H^2O$....	11,69	10,46	»	»
Ca.......	12,98	»	12,38	»
Az.......	9,09	»	»	9,16

Cela démontre la présence de la monoéthylamine dans la triméthylamine commerciale; nous devons dire que la

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXVII, p. 49; 1863.

monoéthylamine ne s'y trouve qu'en très petite quantité, 2 pour 100 environ; c'est ce qui explique pourquoi elle ne s'est pas précipitée à l'état de diéthyloxamide, avec les autres monamines; lors du premier traitement par l'éther oxalique, elle est restée dans les eaux mères, ce qui fait qu'on la retrouve ici.

La liqueur sirupeuse d'où s'est déposé le mélange des deux sels précédents est additionnée de son volume d'alcool ordinaire; il se forme un dépôt cristallin. Après un jour de repos on filtre.

En reprenant ce dépôt par l'eau chaude, une portion se dissout très facilement et une autre, en petite quantité, ne se dissout que lentement. Par refroidissement, il se dépose un sel, en cristaux prismatiques transparents, qui présente tous les caractères du monométhyloxamate de chaux obtenu d'abord par M. Wurtz ([1]), et dont l'étude vient d'être reprise par MM. Wallach et Weist ([2]).

On s'explique parfaitement la présence en cet endroit des trois sels de chaux que nous venons d'indiquer; il restait en effet une trace des oxamides des monamines, dans les eaux mères des dépôts que nous avons décomposées, monamines qui se sont transformées dans la suite des opérations en ces trois sels de chaux, qu'on ne trouve d'ailleurs qu'en très petite quantité.

La liqueur alcoolique d'où l'on a séparé le précipité de monométhyloxamate de chaux est distillée, pour chasser l'alcool, puis évaporée presque à sec au bain-marie; il se dépose dans ces conditions un sel sous forme de croûtes ou de poudre cristalline; on le lave avec un peu d'alcool absolu bouillant, où il est insoluble.

Ce sel, après dessiccation, fut soumis à l'analyse; il donna les résultats suivants :

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXX, p. 446; 1850.
([2]) *Annalen der Chemie*, t. CLXXXIV, p. 69; 1876.

I. $0^{gr},743$ de ce sel séché à 150° fournirent $0^{gr},370$ de sulfate de chaux.

II. $0^{gr},500$ de ce sel séché à 150° fournirent 45^{cc} d'azote à 17° et sous la pression de 762^{mm}.

Ces nombres conduisent à la composition du diméthyloxamate de chaux, qui a pour formule

$$\left[\begin{array}{l} CO, Az(CH^3)^2 \\ | \\ CO, O \end{array}\right]^2 Ca.$$

	Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
Ca.......	14,70	14,64	»
Az.......	10,29	»	10,46

Le diméthyloxamate de chaux est très soluble dans l'eau, il est soluble dans l'alcool à 50 pour 100 et complètement insoluble dans l'acool absolu.

Une portion de ce sel fut décomposée par la potasse après avoir précipité la chaux par l'acide oxalique; la base fut saturée par l'acide chlorhydrique et le chlorhydrate additionné de chlorure de platine. Par le refroidissement la solution laisse déposer des petits cristaux d'un rouge orangé qu'on purifie par des lavages à l'alcool.

Ce chloroplatinate, soumis à l'analyse, a fourni les résultats suivants :

I. $0^{gr},593$ de ce chloroplatinate laissèrent par l'incinération $0^{gr},234$ de platine.

II. $0^{gr},490$ de ce sel fournirent 22^{cc} d'azote à la température de 20° et sous la pression de 761^{mm}.

Ces nombres conduisent à la composition du chloroplatinate de diméthylamine, qui a pour formule

$$[AzH,(CH^3)^2, HCl]^2, PtCl^4.$$

	Calculé.	Trouvé. I.	II.
Pt	39,30	39,45	»
Az	5,57	»	5,29

D'après l'analyse du dernier sel de chaux et celle du chloroplatinate de la base qu'on en retire, on ne peut douter de la présence de la diméthylamine dans la triméthylamine commerciale. Nous ajouterons que cette base se trouve en grande quantité dans le mélange : elle y entre pour la moitié environ.

Quant à la petite quantité de substance dissoute par l'alcool dans le traitement du diméthyloxamate de chaux par l'alcool absolu bouillant, comme on l'a vu plus haut, elle pourrait renfermer, croyons-nous, des oxamates de chaux de diamines supérieures à la diméthylamine. Seulement ces bases y existeraient en si petite quantité qu'il ne nous a pas été possible de les mettre en évidence.

Plusieurs échantillons de triméthylamine commerciale nous ont toujours fourni les mêmes bases, seulement en proportions légèrement variables.

Il résulte de ce travail que la triméthylamine commerciale décrite par M. Vincent comme de la triméthylamine pure ([1]) est au contraire un produit très complexe dont nous sommes parvenus à séparer, comme on vient de le voir, les bases suivantes :

Monométhylamine.
Diméthylamine.
Triméthylamine.
Monoéthylamine.
Monopropylamine.
Monobutylamine.

La diméthylamine est la base qui domine dans le mé-

([1]) *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XXVII, p. 151; 1877.

lange, elle y entre pour la moitié environ; la monométhylamine, la monopropylamine, la monobutylamine viennent ensuite, en parties à peu près égales, puis la triméthylamine, qui y entre pour 5 à 10 pour 100 environ, et enfin la monoéthylamine, dont on trouve environ 2 pour 100.

Ce produit commercial peut fournir avantageusement de grandes quantités de diméthylamine, base difficile à obtenir et qui exige, pour être préparée dans les laboratoires, des manipulations longues et laborieuses; aussi le proposons-nous comme source de diméthylamine. Ce produit pourrait, en outre, devenir une source de ces bases difficiles à préparer, la monobutylamine et la monopropylamine; il suffirait, en effet, pour avoir ces bases, de traiter comme nous l'avons indiqué le précipité que fournit la triméthylamine commerciale avec l'éther oxalique.

Nous nous expliquons facilement la présence de cette série de bases dans ce produit; il résulte, en effet, d'une décomposition pyrogénée de matières organiques, et l'on sait que, dans ces conditions, on obtient en général une ou plusieurs séries de corps homologues : ainsi la distillation du bois fournit les homologues de l'acide acétique jusqu'à l'acide caproïque; la distillation de la houille fournit les homologues de la benzine, etc.

M. Vincent, dans une réponse ([1]) à une Note que nous avons présentée à l'Académie ([2]), et dans laquelle nous avons fait connaître les premiers résultats de nos recherches sur la triméthylamine commerciale, semble vouloir expliquer le désaccord qui existe entre notre travail et le sien. A l'époque où il a fait son travail, il calcinait, dit-il, de la vinasse à 35°-36° B. Depuis lors il calcine de la vi-

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXXIX, p. 238; 1879.
([2]) *Ibid.*, t. LXXXIX, p. 48; 1879.

nasse plus concentrée, ce qui a produit, dit-il, une perturbation complète dans la nature des produits pyrogénés.

Nous admettons facilement que, suivant les conditions de l'opération, les produits pyrogénés puissent légèrement changer, surtout en proportions relatives, mais il nous semble extraordinaire que le fait seul du changement de concentration des vinasses qu'on introduit dans les fours puisse produire une perturbation aussi accentuée dans les produits de la calcination. Ainsi, d'après M. Vincent, avec de la vinasse marquant 35° à 36° B., on n'obtiendrait que de l'ammoniaque et de la triméthylamine; tandis qu'avec de la vinasse plus concentrée on obtiendrait toutes les bases que nous avons indiquées. Pour nous, le degré de concentration des vinasses ne doit avoir qu'une influence bien faible, car, comme le dit M. Vincent lui-même, dans sa réponse à notre Note, *la vinasse est évaporée à sec et calcinée*. Que vient faire alors le degré de concentration de la vinasse, si elle est évaporée à sec avant d'être calcinée?

Il est probable que, si les différentes bases que nous avons indiquées ont échappé à M. Vincent, cela tient au procédé de séparation qu'il employait, la cristallisation du mélange des chlorhydrates; il ne pouvait pas, en effet, arriver à séparer rien que par des cristallisations, ces six chlorhydrates, dont les derniers surtout sont très solubles et même sirupeux.

M. Vincent a pu, il est vrai, obtenir des cristaux purs de chlorhydrate de triméthylamine, ce sel cristallisant assez facilement, quoique très soluble, mais il a sans doute négligé d'étudier attentivement les eaux mères de ce sel, qui certainement lui auraient fourni les bases que nous avons signalées.

M. Vincent, dans sa réponse, dit aussi qu'il avait déjà constaté la présence de la monométhylamine et de la di-

méthylamine : nous lui ferons remarquer qu'il n'avait rien publié de semblable avant d'avoir eu connaissance de notre Note ; bien au contraire, il affirme ([1]) qu'*il est digne de remarque qu'il lui a été impossible de déceler la présence des méthylamines autres que la triméthylamine.* Quant à la priorité, elle n'est donc pas discutable, et, malgré une seconde réponse de M. Vincent ([2]), il reste acquis que la découverte de la monométhylamine, de la diméthylamine, de la monoéthylamine, de la monopropylamine et de la monobutylamine, dans le produit connu dans le commerce sous le nom de *triméthylamine,* nous appartient tout entière. Nous reconnaissons que M. Vincent y a signalé le premier la présence de la triméthylamine qui ne s'y trouve du reste qu'en petite quantité. M. Vincent, en effet, n'a jamais cité autre chose que la triméthylamine et ce n'est qu'après la publication de notre Note dans les *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences* qu'il est venu y répondre et l'interpréter.

Enfin, tandis que ce Mémoire était à l'impression, M. Eisenberg ([3]) a fait connaître un moyen de retirer la triméthylamine de la triméthylamine commerciale. Ce procédé, qui repose sur la faible solubilité du chloroplatinate de triméthylamine dans l'alcool, a l'inconvénient d'être impraticable en grand, à cause de l'énorme quantité de chlorure de platine qu'il nécessite, et de ne fournir qu'une seule base.

III. — Production et séparation des méthylamines.

Avant de décrire la séparation des méthylamines, nous allons indiquer rapidement les procédés les plus générale-

---

([1]) *Bulletin de la Société chimique de Paris,* t. XXVII, p. 151; 1877.

([2]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. LXXXIX, p. 788; 1879.

([3]) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft,* t. XIII, p. 1667; 1880.

ment employés pour préparer ces bases et ceux que nous suivons.

M. Wurtz ([1]) le premier a produit la méthylamine en faisant réagir la potasse sur le cyanate et le cyanurate de méthyle :

$$\underbrace{CAz, CH^3}_{\text{Cyanate de méthyle.}} + 2KHO = \underbrace{AzH^2, CH^3}_{\text{Méthylamine.}} + CO^3K^2.$$

Juncadella ([2]) proposa ensuite de faire réagir à 100° en vase clos du nitrate de méthyle sur une solution alcoolique d'ammoniaque. Il ne signala dans cette préparation que la formation de la monométhylamine.

Carey-Lea ([3]) indiqua ensuite le procédé suivant, qui consiste à placer dans un flacon volumes égaux d'une solution aqueuse d'ammoniaque et de nitrate de méthyle, à agiter de temps en temps jusqu'à ce que l'éther nitrique ait disparu, ce qui a lieu, dit-il, après cinq ou six jours, à traiter ensuite par la potasse le produit de la réaction, pour mettre les bases en liberté, et à effectuer leur séparation en formant les oxalates de ces bases et traitant ceux-ci par l'alcool qui laisse l'oxalate d'ammoniaque insoluble. Ce mode de préparation et de séparation de ces bases ne nous a pas fourni de résultats satisfaisants.

Hofmann ([4]) obtient les méthylamines en traitant une solution alcoolique d'ammoniaque par l'iodure de méthyle.

Geisse ([5]) obtient la méthylamine en réduisant la chloropicrine par le fer et l'acide acétique.

$$\underbrace{C, Cl^3(AzO^2)}_{\text{Chloropicrine.}} + 12H = \underbrace{AzH^2, CH^3}_{\text{Méthylamine.}} + 2H^2O + 3HCl,$$

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXX, p. 449; 1850.

([2]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XLVIII, p. 342; 1859.

([3]) *Répertoire de Chimie pure*, t. IV, p. 445; 1862.

([4]) *Proceedings of the royal Society*, t. XII, p. 380; 1862.

([5]) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CIX, p. 282; 1859.

La préparation la plus commode est celle indiquée par Juncadella : le nitrate de méthyle est en effet l'éther méthylique qu'on produit le plus facilement et surtout le moins coûteux; aussi c'est ce mode de préparation que nous avons suivi. La seule modification que nous ayons apportée à cette préparation consiste à remplacer la solution alcoolique d'ammoniaque qu'employait Juncadella par une solution d'ammoniaque dans l'esprit de bois. On évite ainsi l'action de l'alcool ordinaire sur l'azotate de méthyle qui pourrait, dans les conditions où nous opérons, donner naissance à une petite quantité d'azotate d'éthyle et par suite à de l'éthylamine.

Il faut également éviter d'employer une solution aqueuse d'ammoniaque, car l'eau décompose les éthers, surtout sous pression; du reste, nous avons remarqué, en nous servant d'une solution aqueuse d'ammoniaque, qu'il se produisait toujours dans les tubes une pression assez forte, due probablement à la formation d'une certaine quantité d'oxyde de méthyle, qui prendrait naissance, dans ces conidtions, d'après l'équation suivante,

$$\underbrace{2(AzO^3, CH^3)}_{\text{Azotate de méthyle.}} + H^2O = 2AzO^3H + \underbrace{\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>O}_{\text{Oxyde dem éthyle.}},$$

tandis qu'on n'observe pas cette pression en opérant avec une solution d'ammoniaque dans l'esprit de bois. Cette production d'oxyde de méthyle serait analogue à la formation de l'éther ordinaire observée par Niéderist [1] en faisant réagir l'eau sous pression sur le bromure d'éthyle ; la formule suivante exprime cette réaction :

$$2(C^2H^5Br) + H^2O = 2HBr + \begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\!\!>O.$$

[1] *Annalen der Chemie*, t. CLXXXVI, p. 388; 1877.

Cette formation d'éther diminue d'autant le rendement en ammoniaques composées.

Pour préparer la méthylamine, nous faisons réagir en vase clos, à 100°, pendant cinq heures environ, de l'azotate de méthyle (1^{mol}) sur une solution d'ammoniaque dans l'esprit de bois (1^{mol}). Dans ces conditions, il se forme surtout de la monométhylamine; l'équation de la réaction est la suivante :

$$AzH^3 + \underbrace{AzO^3, CH^3}_{\text{Azotate de méthyle.}} = \underbrace{AzO^3H, AzH^2CH^3}_{\text{Azotate de monométhylamine.}}.$$

Il se forme en outre de la diméthylamine en petite quantité; cette base prend naissance d'après la formule suivante :

$$2AzH^3 + \underbrace{2(AzO^3, CH^3)}_{\text{Azotate de méthyle.}} = \underbrace{AzO^3H, AzH, (CH^3)^2}_{\text{Azotate de diméthylamine.}} + AzO^3H, AzH^3.$$

Il se forme aussi une trace de triméthylamine, qui prend naissance d'après l'équation suivante :

$$3AzH^3 + \underbrace{3(AzO^3, CH^3)}_{\text{Azotate de méthyle.}} = \underbrace{AzO^3H, Az(CH^3)^3}_{\text{Azotate de triméthylamine.}} + 2AzO^3H, AzH^3,$$

Enfin il se forme du nitrate de tétraméthylammonium, ainsi que nous l'avons constaté, qui prend naissance d'après l'équation suivante :

$$4AzH^3 + \underbrace{4(AzO^3CH^3)}_{\text{Azotate de méthyle.}} = \underbrace{AzO^3, Az(CH^3)^4}_{\text{Azotate de tétraméthylammonium.}} + 3AzO^3H, AzH^3.$$

En outre une assez forte quantité d'ammoniaque ordinaire se retrouve à l'état de nitrate d'ammoniaque, comme on peut le voir d'après ces formules.

Lorsque la réaction est terminée, le produit a encore une légère réaction alcaline; on le neutralise par un peu d'acide sulfurique, puis on chauffe au bain-marie pour chasser l'esprit de bois. Le résidu, formé par des nitrates de méthylamines et d'ammoniaque, est décomposé par la potasse, et les bases, recueillies dans l'eau, sont saturées par de l'acide chlorhydrique. On évapore à sec les chlorhydrates, on les sèche vers 110°, puis on les traite à plusieurs reprises par de l'alcool absolu qui laisse le chlorhydrate d'ammoniaque indissous. La solution alcoolique renferme les chlorhydrates de méthylamines avec une trace de chlorhydrate d'ammoniaque, ce dernier sel n'étant pas complètement insoluble dans l'alcool.

Nous avons simplifié légèrement notre procédé de séparation des bases ammoniées à propos des méthylamines, et évité les deux traitements successifs par l'éther oxalique, en nous basant sur la propriété que possède le sulfate de monométhylamine d'être insoluble dans l'alcool.

A cet effet, les chlorhydrates de méthylamines, privés autant que possible de chlorhydrate d'ammoniaque, sont décomposés par la soude, les bases recueillies dans l'eau et celles-ci saturées par l'acide sulfurique. Les sulfates sont évaporés, et, après dessiccation à 110° à l'étuve, on les traite par l'alcool absolu bouillant, qui dissout les sulfates de diméthylamine et de triméthylamine et seulement une petite quantité de sulfate de monométhylamine, tandis qu'il laisse insoluble le sulfate de monométhylamine et une trace de sulfate d'ammoniaque provenant de la petite quantité de chlorhydrate d'ammoniaque qui n'a pu être séparée. On laisse refroidir avant de filtrer la solution alcoolique, car le sulfate de monométhylamine est un peu plus soluble dans l'alcool chaud que dans l'alcool froid.

Traitement du sulfate insoluble dans l'alcool.

Le sulfate insoluble dans l'alcool, obtenu comme nous venons de le dire, est du sulfate de monométhylamine presque pur, il ne renferme qu'une petite quantité de sulfate d'ammoniaque. Pour obtenir la monométhylamine parfaitement pure, nous passons par la diméthyloxamide.

A cet effet, on décompose par la soude les sulfates insolubles dans l'alcool et on reçoit les bases dans l'eau. La solution aqueuse ainsi obtenue est titrée, placée dans la glace, puis traitée par de l'éther oxalique en quantité convenable pour former la diméthyloxamide; cette amide se précipite immédiatement. Il faut avoir soin d'introduire l'éther oxalique par petites portions et d'agiter vivement après chaque addition de cet éther, pour éviter autant que possible une trop grande élévation de température. Les conditions dans lesquelles nous nous plaçons sont celles qui ont été indiquées par Wallach et Bœhringer [1] comme étant les meilleures pour produire la diméthyloxamide et la diéthyloxamide. Après avoir introduit tout l'éther oxalique on abandonne le mélange pendant un jour. Il se prend en une masse pâteuse, cristalline. Le lendemain, on presse pour séparer ce dépôt de diméthyloxamide et on distille l'eau mère pour chasser l'alcool qui a pris naissance dans la réaction. Par refroidissement on obtient une cristallisation de diméthyloxamide qu'on sépare par pression. Par concentration des eaux mères on obtient de nouveaux dépôts. Les derniers dépôts de diméthyloxamide ont un aspect tout particulier. Sur les cristaux en aiguilles de diméthyloxamide, il se dépose des petits grains blancs d'oxamide ordinaire, provenant d'une trace d'ammoniaque qui restait, comme on l'a vu plus haut.

---

(1) *Annalen der Chemie*, t. CLXXXIV, p. 33 et 50; 1876.

Pour séparer cette petite quantité d'oxamide ordinaire qui souille les derniers dépôts de diméthyloxamide, on fait dissoudre le mélange et on surveille la cristallisation; la diméthyloxamide se dépose la première, et, lorsque les premiers grains d'oxamide ordinaire apparaissent, on jette rapidement le tout sur une toile et on presse : l'oxamide ordinaire reste dans les eaux mères.

Les dépôts de diméthyloxamide sont purifiés par cristallisation; on obtient ainsi de la diméthyloxamide tout à fait pure en magnifiques aiguilles, de quelques centimètres de longueur.

La diméthyloxamide ainsi obtenue, étant décomposée par la potasse, fournit de la monométhylamine parfaitement pure.

Traitement des sulfates solubles dans l'alcool.

Les sulfates solubles dans l'alcool sont formés, comme on l'a vu plus haut, par du sulfate de diméthylamine, par une petite quantité de sulfate de triméthylamine et de sulfate de monométhylamine. Pour en retirer la diméthylamine pure, nous opérons de la manière suivante.

On chasse l'alcool de la solution alcoolique des sulfates, puis on décompose ceux-ci par la soude et on reçoit les bases desséchées dans de l'alcool absolu. Pour dessécher facilement ces bases on surmonte le ballon, chauffé au bain-marie, où se fait cette décomposition, d'une allonge remplie de soude en plaques; les bases, en passant sur cette colonne de soude, abandonnent toute leur humidité et viennent ensuite se dissoudre dans l'alcool absolu.

La solution alcoolique est titrée, puis on la verse par petites portions dans de l'éther oxalique en quantité convenablement calculée pour former l'éther diméthyloxamique, en supposant que la solution ne renferme que de la diméthylamine. On abandonne ensuite le mélange pen-

dant un jour pour laisser la réaction se terminer, puis on distille pour chasser l'alcool et la triméthylamine, qui est sans action sur l'éther oxalique. Ce qui reste est du diméthyloxamate d'éthyle, mélangé à une petite quantité de monométhyloxamate d'éthyle. On traite le mélange de ces éthers, qui sont solubles dans l'eau en toutes proportions par dix fois environ leur volume d'eau à 50° environ; puis on ajoute du lait de chaux, qui les saponifie immédiatement, jusqu'à une légère alcalinité persistante. On filtre et on concentre fortement; le monométhyloxamate de chaux peu soluble se dépose le premier [1]; le diméthyloxamate de chaux très soluble reste dans les eaux mères.

Afin d'éliminer complètement les dernières traces de monométhyloxamate de chaux qui pourraient rester, on concentre jusqu'à ce que le diméthyloxamate de chaux commence à se déposer; on ajoute alors à la solution son volume d'alcool, qui précipite ce qui peut rester de monométhyloxamate de chaux en même temps qu'un peu de diméthyloxamate de chaux. Après un jour de repos on filtre, on chasse l'alcool et on évapore. Le diméthyloxamate de chaux se dépose pendant l'évaporation, que l'on pousse presque à sec, sous forme de croûtes ou de poudre cristalline. Après avoir lavé le diméthyloxamate de chaux, ainsi obtenu avec un peu d'alcool ordinaire, on le traite par de l'alcool absolu bouillant, où il est insoluble, afin d'en séparer une trace de diméthyloxamide qu'il pourrait encore renfermer. Il ne reste plus qu'à le sécher.

---

[1] Wallach et Weist (*Annalen der Chemie*, t. CLXXXIV, p. 67; 1876) ont signalé que, suivant les conditions dans lesquelles se dépose le monométhyloxamate de chaux, on l'obtient en gros cristaux hydratés ou en fines aiguilles asbestoïdes anhydres. Nous avons observé que le passage de la forme asbestoïde à celle en gros cristaux se faisait très facilement. Il suffit d'abandonner dans leur eau mère, pendant un ou deux jours, les cristaux asbestoïdes; après ce temps, la bouillie que forme ces cristaux a complètement disparu et se trouve remplacée par une belle cristallisation de monométhyloxamate de chaux en gros cristaux, à 3^{mol} d'eau de cristallisation.

Le diméthyloxamate de chaux ainsi obtenu est parfaitement pur. On en retire facilement la diméthylamine pure, en décomposant ce sel par la potasse après avoir précipité la chaux par l'acide oxalique.

La préparation des méthylamines que nous venons d'indiquer fournit surtout de la monométhylamine, seulement une petite quantité de diméthylamine et une trace de triméthylamine; nous avons reconnu qu'il se forme en outre une certaine quantité de nitrate de tétraméthylammonium; nous indiquerons plus loin le moyen de retirer ce produit.

Action du nitrate de méthyle sur les méthylamines.

Dans le but de préparer de grandes quantités de diméthylamine et de triméthylamine, nous avons pris les bases obtenues précédemment en faisant réagir le nitrate de méthyle sur l'ammoniaque, et seulement séparées de l'ammoniaque non transformée, et, après les avoir amenées en solution dans l'esprit de bois, nous les avons fait réagir à 100°, en vase clos, sur du nitrate de méthyle (molécule pour molécule).

La réaction terminée, après avoir chassé l'esprit de bois, on décompose le produit par la potasse, et les bases qui distillent sont transformées en sulfates; puis ceux-ci, après dessiccation, sont traités par l'alcool absolu.

Dans ces conditions, on obtient encore une grande quantité de sulfate insolubles, et seulement une petite quantité de sulfates solubles; ce qui montre qu'en faisant réagir la méthylamine sur le nitrate de méthyle on n'obtient qu'une petite quantité de diméthylamine et de triméthylamine. Ce procédé ne peut donc pas servir à préparer de grandes quantités de ces bases.

Dans l'expérience que nous venons de rapporter, comme on retrouve une grande quantité de monométhylamine,

la moitié environ, qui n'a pas été transformée, et puisque le nitrate de méthyle a réagi en ne donnant que peu de diméthylamine et de triméthylamine, on ne peut expliquer ce fait que par la production de la base quaternaire qu'on doit retrouver ici à l'état de nitrate de tétraméthylammonium. Cela nous conduisit à rechercher ce sel dans les produits de la réaction.

Pour cela, nous avons repris les produits dont on a chassé les bases volatiles par l'ébullition en présence d'un excès de potasse (résidu de l'action de la potasse sur le produit résultant de l'action de la méthylamine sur le nitrate de méthyle). Ces produits, lorsqu'ils ne dégagent plus de vapeurs alcalines à l'ébullition, sont formés par du nitrate de potasse, de la potasse en excès et du nitrate de tétraméthylammonium s'il s'en est formé dans la réaction, sel sur lequel la potasse bouillante est sans action. Par refroidissement, le salpêtre cristallise, on le sépare, on sature exactement l'eau mère alcaline par l'acide sulfurique et on concentre. Par refroidissement, il se dépose un mélange de nitrate et de sulfate de potasse, qu'on sépare. L'eau mère est fortement concentrée au bain marie, puis additionnée de deux fois son volume d'alcool ordinaire; le sulfate et le nitrate de potasse, insolubles dans ces conditions, se précipitent. On filtre, on distille au bain-marie la liqueur alcoolique, pour chasser l'alcool, puis on concentre le plus possible au bain-marie. On reprend ce produit par son volume d'alcool absolu bouillant, qui laisse insoluble les dernières traces de sulfate de potasse et de nitrate de potasse. Par refroidissement, la solution alcoolique laisse déposer de grandes lamelles traversant toute la liqueur ([1]).

([1]) Généralement l'eau mère alcoolique d'où se sont déposées les lamelles de nitrate de tétraméthylammonium renferme de l'acétate de potasse qui gêne beaucoup la cristallisation et la purification du nitrate de tétraméthylammonium. On se débarrasse de la plus grande partie de l'acétate de potasse en ajoutant à la liqueur une quantité convenable

Ces lamelles sont purifiées par une cristallisation dans l'alcool ordinaire, puis séchées dans le vide et analysées.

Ce sel ne renferme pas d'eau de cristallisation ; il brûle, sans laisser de résidu, avec une flamme jaunâtre caractéristique des produits nitrés ; il peut être séché à l'étuve à 130° sans s'altérer.

Soumis à l'analyse, ce sel a fourni les résultats suivants :

I. $0^{gr},343$ de ce corps ont fourni $0^{gr},456$ d'acide carbonique et $0^{gr},292$ d'eau.

II. $0^{gr},299$ de ce sel fournirent $53^{cc},5$ d'azote à la température de 14°,5 et sous la pression de 766^{mm}.

Ces nombres conduisent à la composition du nitrate de tétraméthylammonium, qui a pour formule

$$AzO^3, Az(CH^3)^4.$$

	Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
C^4	35,29	36,25	»
H^{12}	8,83	9,45	»
Az^2	20,59	»	21,16
O^3	35,29	»	»
	100,00		

En outre nous avons transformé une portion de ce nitrate de tétraméthylammonium en chloroplatinate. A cet effet, à une solution aqueuse, concentrée, du nitrate de tétraméthylammonium, additionnée d'acide chlorhy-

---

d'acide sulfurique, évaporant à sec et reprenant par l'alcool. L'acétate de potasse que l'on rencontre dans ces produits provient de ce que l'esprit de bois du commerce, que l'on emploie dans la préparation du nitrate de méthyle et de la solution ammoniacale, renferme toujours de l'acétone et de l'acétate de méthyle.

drique, on ajoute du chlorure de platine en excès. Il se forme immédiatement un précipité cristallin, jaune, peu soluble dans l'eau; on le sépare, on le lave avec un peu d'eau, et on le redissout dans l'eau bouillante. Par refroidissement lent, il se dépose de beaux cristaux d'un rouge orangé en octaèdres réguliers, en tout semblables au chloroplatinate de tétraméthylammonium décrit par Hofmann [1].

Soumis à l'analyse, ce chloroplatinate a fourni les résultats suivants :

I. $1^{gr},001$ de ce sel fournirent 47^{cc} d'azote à 12° et mesurés à la pression de $758^{mm},9$.

II. $0^{gr},566$ ont laissé par l'incinération $0^{gr},199$ de platine.

Ces nombres conduisent à la composition du chloroplatinate de tétraméthylammonium qui a pour formule

$$[Az(CH^3)^4Cl]^2PtCl^4.$$

	Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
Az.......	5,01	5,56	»
Pt.......	35,36	»	35,16

Le nitrate de tétraméthylammonium que nous avons obtenu est un sel non déliquescent, excessivement soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool; ainsi une partie de ce sel se dissout à 11° dans 30,5 parties d'alcool à 94 pour 100. Il est plus soluble dans l'alcool bouillant, d'où il se dépose par refroidissement en grandes lamelles traversant tout le vase. Il résiste à l'action de la potasse caustique même bouillante.

L'action du nitrate de méthyle sur la méthylamine ne peut donc pas être employée pour préparer la diméthyl-

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. XXXIII, p. 148; 1851.

amine et la triméthylamine, comme nous l'avions pensé, puisqu'elle ne fournit qu'une petite quantité de ces bases, mais, dans ces conditions, on obtient surtout du nitrate de tétraméthylammonium en grande quantité. C'est même là le produit principal de la réaction, et cette action de la méthylamine sur le nitrate de méthyle est véritablement un mode de formation très avantageux de cette ammoniaque quaternaire.

Après avoir constaté la formation du nitrate de tétraméthylammonium dans l'action de l'azotate de méthyle sur la méthylamine, nous avons recherché si le nitrate de cette ammoniaque quaternaire se formait également dans l'action du nitrate de méthyle sur l'ammoniaque ordinaire. En opérant de la même façon que nous venons d'indiquer, nous sommes parvenus également à retirer des produits de la réaction du nitrate de tétraméthylammonium, mais en petite quantité.

Nous avons constaté en outre que, si l'on fait réagir sur le nitrate de méthyle (molécule à molécule) la solution dans l'esprit de bois des bases provenant des sulfates de méthylamines solubles dans l'alcool (sulfate de diméthylamine avec un peu de sulfate de triméthylamine), il se forme encore une très grande quantité de nitrate de tétraméthylammonium, qui est encore le produit principal de la réaction, et peu de triméthylamine.

En résumé, dans l'action du nitrate de méthyle sur l'ammoniaque, on obtient surtout de la monométhylamine, un peu de nitrate de tétraméthylammonium, très peu de diméthylamine et seulement une trace de triméthylamine.

Dans l'action du nitrate de méthyle sur la monométhylamine, il se forme surtout du nitrate de tétraméthylammonium et seulement une petite quantité de diméthylamine et de triméthylamine.

Enfin l'action du nitrate de méthyle sur la diméthyl-

amine donne surtout du nitrate de tétraméthylammonium, et seulement une petite quantité de triméthylamine.

Il résulte donc de l'ensemble de ces recherches que le nitrate de méthyle ne peut fournir avantageusement que la monométhylamine et le nitrate de tétraméthylammonium; quant à la diméthylamine et à la triméthylamine, on ne peut les obtenir par ce procédé qu'en petites quantités.

Action du bromure de méthyle sur la méthylamine.

Afin d'obtenir la diméthylamine et la triméthylamine en grande quantité, nous avons été conduit à essayer l'action du bromure de méthyle sur la méthylamine.

A cet effet, on fait réagir en vase clos, à 100°, le bromure de méthyle (1^{mol}) sur une solution dans l'esprit de bois de monométhylamine (1^{mol}).

La réaction terminée, le produit légèrement alcalin est neutralisé exactement par l'acide sulfurique, puis distillé pour séparer l'esprit de bois. Le résidu est décomposé par la potasse et les bases recueillies dans l'eau; celles-ci sont alors transformées en sulfates, ceux-ci amenés à sec, puis traités par l'alcool absolu.

On obtient ainsi une grande quantité de sulfate insoluble, formé, comme on le sait, par du sulfate de monométhylamine, provenant de la monométhylamine non transformée, et seulement une petite quantité de sulfates solubles; ce qui montre qu'il ne se forme dans ces conditions que très peu de diméthylamine et de triméthylamine. Cela nous conduisit à rechercher, dans les produits de la réaction du bromure de méthyle sur la monométhylamine, le bromure de tétraméthylammonium.

A cet effet, on reprend les produits d'où l'on a chassé les bases volatiles par l'ébullition en présence d'un excès de potasse. Ces produits, très alcalins, sont saturés par l'acide sulfurique. Par concentration, la plus grande partie du sul-

fate de potasse se sépare; les eaux mères sont ramenées à sec, puis épuisées par l'alcool bouillant, qui laisse insoluble la plus grande partie du bromure de potassium. Par refroidissement, la solution alcoolique laisse déposer une grande quantité d'un sel en lamelles, qu'on purifie par quelques cristallisations dans l'alcool; finalement on le débarrasse des dernières traces de bromure de potassium en le traitant par l'alcool absolu.

Ce sel, chauffé au rouge dans une capsule de platine, se volatilise complètement.

Soumis à l'analyse, il a fourni les résultats suivants :

I. $0^{gr},800$ de ce sel, traités par le nitrate d'argent, ont donné $0^{gr},977$ de bromure d'argent.

II. $0^{gr},805$ ont fourni $63^{cc},5$ d'azote à 15° et sous la pression de $755^{mm},7$.

Ces nombres conduisent à la composition du bromure de tétraméthylammonium qui a pour formule

$$Az(CH^3)^4Br.$$

	Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
Az.......	9,09	»	9,11
Br......	51,95	51,96	»

En outre, une portion de ce sel en solution aqueuse fut traitée par du carbonate d'argent, pour enlever le brome. On obtient ainsi une solution très alcaline de carbonate de tétraméthylammonium. Ce sel fut ensuite neutralisé exactement par l'acide sulfurique, la liqueur évaporée à sec et reprise par l'alcool, qui dissout complètement le sel. Après avoir chassé l'alcool, repris le résidu par l'eau et concentré jusqu'à consistance sirupeuse, il se dépose un sel en longs prismes, qui est du sulfate de tétraméthylammonium.

On voit donc que l'action du bromure de méthyle sur la monométhylamine fournit surtout de grandes quantités de bromure de tétraméthylammonium, et seulement une petite quantité de diméthylamine et de triméthylamine; en même temps, on retrouve plus de la moitié de la monométhylamine employée.

L'action du bromure de méthyle sur la méthylamine est donc tout à fait semblable à celle du nitrate de méthyle sur la méthylamine, que nous avons décrite plus haut.

Action de l'iodure de méthyle sur la méthylamine.

L'action du bromure de méthyle sur la méthylamine ne donnant que très peu de diméthylamine et de triméthylamine, nous avons alors essayé l'action de l'iodure de méthyle.

Nous avions d'abord essayé l'action du bromure de méthyle sur la méthylamine, malgré la grande volatilité de cet éther, à cause du prix élevé de l'iodure de méthyle. Nous devons dire cependant qu'Hofmann, dans son Mémoire sur les ammoniaques composées [1], indique qu'il a été conduit à abandonner l'emploi des bromures pour se servir des iodures, qui donnent, dit-il, de meilleurs résultats.

Nous avons fait réagir l'iodure de méthyle (1^{mol}) sur la solution de la méthylamine (1^{mol}) dans l'esprit de bois, en faisant tomber goutte à goutte, au moyen d'un entonnoir à robinet, l'iodure de méthyle dans la solution de la base, renfermée dans un ballon entouré d'eau et en communication avec un réfrigérant à reflux. La réaction est tellement vive, qu'elle pourrait même produire une véritable explosion, si l'on ajoutait l'iodure trop rapidement.

L'iodure de méthyle, en tombant dans la solution de mé-

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXIII, p. 111; 1851.

thylamine, produit un précipité, et, lorsqu'on a introduit tout l'iodure, le ballon renferme une grande quantité d'un produit cristallin insoluble. On sépare ce produit par pression, et on le purifie en le faisant cristalliser dans l'eau, où il est très peu soluble. Ce corps se dépose, par refroidissement, de sa solution aqueuse, en magnifiques aiguilles blanches, présentant tous les caractères de l'iodure de tétraméthylammonium décrit par Hofmann ([1]).

La solution dans l'esprit de bois d'où l'on a séparé l'iodure de tétraméthylammonium est distillée pour séparer l'esprit de bois, puis décomposée par de la potasse en excès; les bases qui distillent sont recueillies dans l'eau, transformées en sulfates, et ceux-ci desséchés et repris par l'alcool absolu. Dans ces conditions on obtient une grande quantité de sulfate insoluble dans l'alcool (sulfate de monométhylamine) et seulement une toute petite quantité de sulfates solubles (sulfates de diméthylamine et de triméthylamine).

Cela montre qu'il ne s'est formé dans la réaction que très peu de diméthylamine et de triméthylamine.

On voit donc que l'action de l'iodure de méthyle sur la monométhylamine ne peut être employée pour produire la diméthylamine, car dans ces conditions la monométhylamine se transforme presque intégralement en iodure de tétraméthylammonium.

L'action de l'iodure de méthyle sur la méthylamine est donc comparable à l'action de l'iodure de méthyle sur l'ammoniaque.

Hofmann ([2]) a reconnu, et nous avons vérifié ce fait, que dans cette réaction il se forme surtout de l'iodure de tétraméthylammonium, puis de la monométhylamine, mais

---

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXIII, p. 147; 1851.

([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXIII, p. 146 (1851); — *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LV, p. 749; 1862.

en quantité beaucoup moins grande, seulement une petite quantité de diméthylamine, et à peine une trace de triméthylamine.

Cela nous a donc forcés à renoncer à l'emploi de l'iodure de méthyle, pour préparer la diméthylamine, de même que nous avions dû déjà renoncer à l'emploi du nitrate de méthyle et du bromure de méthyle pour obtenir cette base, car ces trois éthers, en agissant sur la monométhylamine, la transforment presque intégralement en base quaternaire.

Action du bromure de méthyle sur l'ammoniaque.

Il ne nous restait plus, pour terminer cette question, qu'à étudier l'action du bromure de méthyle sur l'ammoniaque.

A cet effet, nous avons fait réagir en vase clos, à 100°, le bromure de méthyle (1^{mol}) sur une solution d'ammoniaque dans l'esprit de bois (1^{mol}).

Nous avons opéré la séparation des bases formées, comme nous l'avons déjà indiqué à plusieurs reprises, et nous avons constaté qu'on retrouve la moitié environ de l'ammoniaque employée, qu'il se forme comme produit dominant de la monométhylamine, puis une certaine quantité de diméthylamine et très peu de triméthylamine. Nous avons également constaté la formation d'une petite quantité de bromure de tétraméthylammonium.

L'action du bromure de méthyle sur l'ammoniaque ne fournit encore, comme on vient de le voir, qu'une petite quantité de diméthylamine; cette préparation est cependant celle qui en fournit le plus.

Préparation de la diméthylamine.

On voit, d'après ce qui précède, que la production de la diméthylamine est une opération très laborieuse, puisque,

dans toutes les réactions qui pourraient la produire, cette base ne se forme qu'en très faible quantité.

On a proposé, il est vrai, pour produire la diméthylamine, d'autres procédés. Baeyer et Caro ([1]) ont proposé de décomposer par la potasse la nitrosodiméthylaniline. Mertens ([2]) a conseillé de décomposer par la potasse la dinitrodiméthylaniline qu'on produit en partant d'un produit commercial, la diméthylaniline.

Mais, comme ces procédés exigent des manipulations longues et laborieuses, nous croyons devoir proposer, comme source la plus avantageuse de diméthylamine, le produit connu dans le commerce sous le nom de *triméthylamine,* dont nous avons donné plus haut la composition, ainsi que le procédé à suivre pour en retirer à l'état de pureté les différentes bases qu'il renferme, dont la moitié environ est formée par de la diméthylamine. Ce produit se recommande en outre par la modicité de son prix.

Préparation de la triméthylamine.

Quant à la triméthylamine, on peut la retirer en petite quantité dans le traitement des sulfates solubles, comme nous l'avons indiqué plus haut. Mais, de même que la diméthylamine, la triméthylamine ne se produisant toujours qu'en petite quantité dans l'action des éthers méthyliques sur l'ammoniaque et les méthylamines, il faut, pour l'obtenir en abondance, avoir recours à un moyen détourné.

Le procédé connu le plus avantageux consiste à la retirer des sels de tétraméthylammonium dont on a vu la production facile et abondante dans ce qui précède.

Pour la retirer du bromure ou de l'iodure de tétraméthylammonium, il suffit de décomposer la solution de ces sels par l'oxyde d'argent qui met la base en liberté, puis

---

([1]) *Deutsche chemische Gesellschaft,* t. VII, p. 962; 1874.

([2]) *Ibid.,* t. X, p. 995; 1877.

de soumettre à la distillation sèche dans un appareil spacieux la solution convenablement concentrée, à l'abri de l'air, de l'hydrate de tétraméthylammonium. On sait que, dans ces conditions, cette base se décompose en triméthylamine et esprit de bois, d'après la formule

$$Az(CH^3)^4,OH = Az(CH^3)^3 + CH^3,OH.$$

Le produit distillé, sàturé par l'acide chlorhydrique, est évaporé pour chasser l'esprit de bois ; le chlorhydrate, décomposé par la soude, fournit de la triméthylamine pure.

On a vu dans ce qui précède que l'action du nitrate de méthyle sur la monométhylamine fournit de grandes quantités de nitrate de tétraméthylammonium. Ce sel ne permet pas d'obtenir directement l'hydrate de tétraméthylammonium, la potasse et l'oxyde d'argent ne le décomposant pas. Nous sommes parvenus cependant à utiliser le nitrate de tétraméthylammonium pour la préparation de la triméthylamine pure.

A cet effet, on traite une solution chaude et concentrée de nitrate de tétraméthylammonium par une solution bouillante de chlorure de baryum, également saturée et en léger excès. Les deux sels font la double décomposition ; il se forme immédiatement un précipité cristallin de nitrate de baryte, et par le refroidissement ce sel se dépose presque entièrement. On sépare les cristaux de l'eau mère et on concentre celle-ci très-fortement ; on traite alors par l'alcool, qui sépare la petite quantité de nitrate et de chlorure de baryum qui était restée en solution. La solution alcoolique est évaporée et le résidu sirupeux est repris par l'alcool absolu bouillant, afin de séparer une trace de nitrate de tétraméthylammonium qui a échappé à la double décomposition. Ce sel, presque insoluble dans l'alcool absolu froid, se dépose en lamelles par le refroidissement. La liqueur renferme alors le chlorure de tétraméthylammonium.

A l'aide de ce sel on obtient très facilement la triméthylamine pure, en le traitant par l'oxyde d'argent et décomposant l'hydrate de tétraméthylammonium par distillation sèche.

Avant d'employer le procédé que nous venons d'indiquer pour retirer la triméthylamine pure du nitrate de tétraméthylammonium, nous avions dans le même but essayé la décomposition de ce sel par la chaux sodée. Les résultats auxquels nous sommes arrivés n'ont pas répondu au but que nous nous étions proposé; cependant, comme ils présentent un certain intérêt, nous allons les faire connaître.

Le nitrate de tétraméthylammonium, chauffé au rouge avec dix fois son poids de chaux sodée, fournit des vapeurs alcalines, qu'on reçoit dans l'acide chlorhydrique. Nous avons constaté que cette solution chlorhydrique était un mélange de chlorhydrate d'ammoniaque, et des chlorhydrates de monométhylamine, de diméthylamine et de triméthylamine. Nous avons séparé ces quatre bases par le procédé que nous avons décrit plus haut. La décomposition du nitrate de tétraméthylammonium par la chaux sodée n'est donc pas avantageuse, surtout lorsqu'on veut en retirer la triméthylamine; il faut, dans ce cas, avoir recours au procédé que nous avons indiqué plus haut et qui donne de très bons résultats.

Conclusions.

En résumé, pour préparer avantageusement et en grandes quantités les trois méthylamines à l'état de pureté, nous conseillons, comme étant les meilleurs, les procédés suivants :

Pour obtenir surtout la monométhylamine, de faire réagir le nitrate de méthyle sur une solution d'ammoniaque dans l'esprit de bois; nous avons indiqué en détail la séparation des bases qui prennent naissance.

Pour obtenir la diméthylamine nous conseillons de la retirer du produit connu dans le commerce sous le nom de *triméthylamine;* nous avons également décrit en détail cette opération.

Enfin, pour obtenir la triméthylamine, il faut avoir recours aux sels de tétraméthylammonium, et surtout à l'iodure et au nitrate, qui sont les deux sels de tétraméthylammonium qu'on obtient le plus facilement.

IV. — Production et séparation des éthylamines.

L'éthylamine a été découverte par M. Wurtz ([1]), qui l'obtient en traitant le cyanate et le cyanurate d'éthyle par la potasse :

$$\underbrace{CAz, C^2H^5}_{\text{Cyanate d'éthyle.}} + 2KHO = \underbrace{AzH^2C^2H^5}_{\text{Éthylamine.}} + CO^3K^5$$

Hofmann ([2]) produisit les éthylamines en faisant réagir en vase clos, à 100°, le bromure ou l'iodure d'éthyle sur une solution alcoolique d'ammoniaque. Dans ces conditions, il se forme les trois bases.

Plus tard, Juncadella ([3]) proposa de faire réagir en vase clos, à 100°, le nitrate d'éthyle sur une solution alcoolique d'ammoniaque.

Carey-Lea ([4]) reprit ce procédé et indiqua les conditions dans lesquelles on devait se placer pour obtenir surtout celle des trois bases qu'on veut préparer.

Enfin Hofmann ([5]) proposa d'employer les produits volatils, qu'on obtient dans la préparation du chloral et

---

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXX, p. 467; 1850.
([2]) *Ibid.*, 3e série, t. XXX, p. 109; 1850.
([3]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t XLVIII, p. 342; 1859.
([4]) *Répertoire de Chimie pure*, t. IV, p. 238; 1862.
([5]) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. III, p. 109; 1870.

formés surtout par du chlorure d'éthyle. Il fait réagir en vase clos ce produit sur une solution alcoolique d'ammoniaque. Dans ces conditions, il obtient les trois éthylamines à peu près en parties égales.

Avant de décrire le procédé que nous suivons pour préparer les éthylamines, nous allons dire quelques mots d'un fait nouveau, que nous avons observé en préparant de la diéthyloxamide, d'après le procédé de Wallach ([1]), et qui nous a conduit à modifier le procédé de séparation de ces bases, indiqué par Hofmann ([2]).

Nous avions préparé des éthylamines par l'action du bromure d'éthyle sur une solution alcoolique d'ammoniaque, préparation qui fournit surtout de la monoéthylamine, un cinquième environ de diéthylamine et seulement une trace de triéthylamine.

Après avoir séparé l'ammoniaque ordinaire qui restait non transformée, les éthylamines furent recueillies dans l'eau. La solution aqueuse de ces bases fut titrée, puis traitée par l'éther oxalique en quantité convenable pour former de la diéthyloxamide, en supposant toutes les bases à l'état de monoéthylamine, et en ayant soin de maintenir le mélange dans la glace pour éviter une trop grande élévation de température. On obtient ainsi un dépôt abondant de diéthyloxamide.

Après vingt-quatre heures, on sépare la diéthyloxamide par pression, et les eaux mères, très alcalines, sont distillées au bain-marie, de manière à recueillir l'alcool formé dans la réaction et les bases qui n'ont pas réagi. Par refroidissement il se dépose de la diéthyloxamide, qu'on sépare comme précédemment.

Nous n'avons pas observé dans les eaux mères de la diéthyloxamide d'éther insoluble dans l'eau indiquant la for-

---

([1]) *Annalen der Chemie*, t. CLXXXIV, p. 33; 1876.
([2]) *Proceedings of the royal Society*, t. XI, p. 66; 1860.

mation de diéthyloxamate d'éthyle; cependant le mélange des bases éthylées sur lequel nous avions opéré renfermait une notable proportion de diéthylamine.

Mais, par concentration des eaux mères de la diéthyloxamide, nous avons fini par obtenir un liquide sirupeux qui s'acidifiait de plus en plus.

En ajoutant à ce liquide sirupeux une grande quantité d'eau, puis soumettant à une longue ébullition, nous avons obtenu, après concentration, un dépôt de cristaux assez solubles et fortement acides. Ces cristaux, purifiés par quelques cristallisations, se présentent en magnifiques aiguilles de $0^m,03$ à $0^m,04$ de longueur.

Ces cristaux, soumis à l'analyse, fournirent les résultats suivants :

I. $0^{gr},398$ de ces cristaux séchés à 110° fournirent $0^{gr},6425$ d'acide carbonique et $0^{gr},291$ d'eau.

II. $0^{gr},303$ de ces cristaux fournirent 24^{cc} d'azote, sous la pression de 762^{mm} et à la température de 15°.

Ces nombres conduisent à la composition de l'oxalate acide de diéthylamine qui a pour formule

$$\begin{array}{l} CO, OH, AzH(C^2H^5)^2 \\ | \\ CO, OH \end{array}$$

	Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
C^6	44,17	44,02	»
H^{13}	7,98	8,11	»
Az.......	8,58	»	8,77
O^4.......	33,27	»	»
	100,00		

Ces cristaux ont en outre fourni les résultats suivants :

I. 1^{gr} de ces cristaux exigea 3^{cc} de liqueur de soude au dixième pour arriver à saturation; cette acidité correspond à 27,60 pour 100 d'acide oxalique libre.

II. $0^{gr},500$ de ce sel traités par le chlorure de calcium, en présence de l'ammoniaque, ont fourni un précipité d'oxalate de chaux; celui-ci, transformé en sulfate, fournit $0^{gr},415$ de sulfate de chaux, ce qui correspond à 54,94 pour 100 d'acide oxalique total.

Ces quantités d'acide oxalique correspondent à celles exigées par la théorie pour l'oxalate acide de diéthylamine :

		Trouvé.	
	Calculé.	I.	II.
Acide oxalique libre..	27,60	27,60	»
» total..	55,20	»	55,94

Enfin une portion des cristaux fut décomposée par la potasse et les vapeurs reçues dans l'acide chlorhydrique. Par addition de chlorure de platine, on obtient, après concentration, un chloroplatinate en gros cristaux orangés, ressemblant en tout au chloroplatinate de diéthylamine décrit par Hofmann [1].

A l'analyse, $0^{gr},734$ de ce chloroplatinate laissèrent par l'incinération $0^{gr},261$ de platine, ce qui correspond à la composition du chloroplatinate de diéthylamine qui a pour formule

$$[AzH(C^2H^5)^2, HCl]^2, PtCl^4.$$

	Calculé.	Trouvé.
Pt...............	35,42	35,59

L'ensemble de toutes ces analyses montre bien que les cristaux en longues aiguilles que nous avons obtenus sont bien de l'oxalate acide de diéthylamine.

On s'explique facilement la formation de ce sel. La diéthylamine, comme on le sait, en présence de l'éther oxalique, donne naissance au diéthyloxamate d'éthyle ; ce dernier éther, peu stable en présence de l'eau, se trouve,

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXIV, p. 161; 1850.

dans notre préparation, saponifié en partie, en donnant de l'acide diéthyloxamique; cet acide, également peu stable, fixe à son tour 1^{mol} d'eau en donnant de l'oxalate acide de diéthylamine, d'après les équations suivantes :

$$\underbrace{\begin{array}{l} CO, Az(C^2H^5)^2 \\ | \\ CO, OC^2H^5 \end{array}}_{\text{Diéthyloxamate d'éthyle.}} + H^2O = \underbrace{\begin{array}{l} CO, Az(C^2H^5)^2 \\ | \\ CO, OH \end{array}}_{\text{Acide diéthyloxamique.}} + C^2H^5, OH.$$

$$\underbrace{\begin{array}{l} CO, Az(C^2H^5)^2 \\ | \\ CO, OH \end{array}}_{\text{Acide diéthyloxamique.}} + H^2O = \underbrace{\begin{array}{l} CO, OH, AzH(C^2H^5)^2 \\ | \\ CO, OH. \end{array}}_{\text{Oxalate acide de diéthylamine.}}$$

C'est le mélange de ces trois corps, le diéthyloxamate d'éthyle l'acide diéthyloxamique et l'oxalate acide de diéthylamine, qui constitue le sirop dont nous avons parlé plus haut.

En soumettant ce mélange à une ébullition prolongée en présence de beaucoup d'eau, on transforme le tout en oxalate acide de diéthylamine, produit ultime d'hydratation.

Nous avons mis à profit cette observation pour séparer les éthylamines. Il est en effet beaucoup plus simple de séparer, comme on vient de le voir, la diéthylamine à l'état d'oxalate acide de diéthylamine, corps parfaitement cristallisé, que de la retirer à l'état de diéthyloxamate d'éthyle, éther qu'on obtient difficilement privé de monoéthyloxamate d'éthyle, les points d'ébullition de ces deux éthers étant très voisins.

Les méthylamines nous ont fourni dans les mêmes conditions un sirop qui donne également de l'oxalate acide de diméthylamine; mais ce sel, étant beaucoup plus soluble que l'oxalate acide de diéthylamine et ne cristallisant pas bien, se prête mal à la purification; aussi avons-nous renoncé à appliquer cette observation à la séparation des méthylamines.

Avant de décrire le procédé que nous proposons pour effectuer facilement la séparation des éthylamines, nous décrirons le moyen que nous suivons pour préparer ces bases, procédé qui nous fournit les quatre bases et qui nous paraît le plus avantageux.

Pour préparer les éthylamines, nous suivons le procédé indiqué par Groves [1], qui consiste à faire réagir en vase clos, à 100°, pendant quelques heures, une solution alcoolique d'ammoniaque (1^{mol}) sur du chlorure d'éthyle (1^{mol}); ce procédé est analogue à celui d'Hofmann [2], qui consiste à remplacer dans cette préparation le chlorure d'éthyle par les produits volatils qu'on obtient dans la préparation du chloral, produits formés surtout par du chlorure d'éthyle et qu'on n'a pas en général à sa disposition.

Le chlorure d'éthyle s'obtient très facilement, comme on le sait, en chauffant à 100° en vase clos de l'alcool saturé d'acide chlorhydrique.

Il est indispensable, dans la préparation des éthylamines, d'employer une solution alcoolique d'ammoniaque; nous avons observé en effet qu'en employant de l'ammoniaque aqueuse même additionnée d'alcool, de manière à rendre soluble le bromure d'éthyle employé, il se formait toujours une notable quantité d'éther ordinaire aux dépens du bromure d'éthyle, ce qui diminue d'autant le rendement en ammoniaques composées. La formation d'éther ordinaire dans ces conditions est due, comme l'a constaté Niederist [3], à l'action de l'eau sur le bromure d'éthyle.

Nous faisons donc réagir en vase clos, à 100°, pendant quelques heures, du chlorure d'éthyle (1^{mol}) sur une solution alcoolique d'ammoniaque (1^{mol}). La réaction ter-

---

(1) *Chemical Society, quarterly Journal*, t. XIII, p. 331; 1861.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. III, p. 109; 1870.
(3) *Annalen der Chemie*, t. CLXXXVI, p. 388; 1877.

minée, on trouve un abondant dépôt de chlorhydrate d'ammoniaque presque insoluble dans l'alcool. Ce chlorhydrate d'ammoniaque provient de ce qu'il se forme dans cette préparation une notable quantité de diéthylamine et de triéthylamine, qui prennent naissance d'après les formules suivantes :

$$\underbrace{2\,(C^2H^5, Cl)}_{\text{Chlorure d'éthyle.}} + 2\,AzH^3 = \underbrace{AzH\,(C^2H^5), H^3Cl}_{\text{Chlorhydrate de diéthylamine.}} + AzH^3, HCl,$$

$$\underbrace{(3\,C^2H^5, Cl)}_{\text{Chlorure d'éthyle.}} + 3\,AzH^3 = \underbrace{Az\,(C^2H^5)^3, HCl}_{\text{Chlorhydrate de triéthylamine.}} + 2\,(AzH^3, HCl).$$

Le liquide, légèrement alcalin, est neutralisé par de l'acide chlorhydrique; puis on sépare par pression le dépôt de chlorhydrate d'ammoniaque. La liqueur est ensuite distillée pour recueillir l'alcool; puis le résidu est décomposé par la soude, et les bases sont recueillies dans l'eau. Leur solution est formée par les trois éthylamines avec une petite quantité d'ammoniaque, le chlorhydrate d'ammoniaque n'étant pas complètement insoluble dans l'alcool. Pour séparer cette petite quantité d'ammoniaque on transforme les bases en sulfates, le sulfate d'ammoniaque étant plus insoluble dans l'alcool que le chlorhydrate.

Pour cela, on sature la solution des bases par l'acide sulfurique et on concentre le plus possible la solution des sulfates au bain-marie. Il est bon de ne pas chauffer trop longtemps, ces sulfates se dissociant légèrement. On verse alors la solution très sirupeuse des sulfates dans deux fois son volume d'alcool ordinaire : il se forme un précipité de sulfate d'ammoniaque. Après un jour de repos, on filtre pour séparer ce dépôt, on distille la liqueur au bain-marie pour recueillir l'alcool, puis on verse le résidu dans deux fois son volume d'acool absolu, qui

produit encore un léger précipité de sulfate d'ammoniaque, qu'on laisse déposer un jour avant de filtrer. La liqueur est alors complètement débarrassée d'ammoniaque.

On distille pour recueillir l'alcool, puis on décompose les sulfates d'éthylamines par la soude et on reçoit les bases dans l'eau. La solution aqueuse des éthylamines est titrée, placée dans la glace, puis on y ajoute par petites portions, en ayant soin d'agiter, de l'éther oxalique pour former de la diéthyloxamide, en quantité calculée comme si l'alcalinité de la liqueur était due seulement à de la monoéthylamine. On obtient ainsi un abondant dépôt cristallin de diéthyloxamide. Après vingt-quatre heures, on sépare par pression ce dépôt de diéthyloxamide, puis on distille la liqueur pour chasser l'alcool et la base qui n'a pas réagi. Par concentration, on obtient de nouveaux dépôts de diéthyloxamide, qu'on ajoute au premier.

La diéthyloxamide ainsi obtenue, purifiée par quelques cristallisations, se dépose parfaitement pure en belles aiguilles. Décomposée par la potasse, elle fournit de la monoéthylamine absolument pure.

L'eau mère sirupeuse de la diéthyloxamide, lorsqu'elle ne laisse plus rien déposer, est étendue de dix fois environ son volume d'eau, puis soumise à une forte ébullition pendant douze heures environ; on ramène ensuite la liqueur à un petit volume. Par refroidissement, il se dépose une abondante cristallisation, qu'on sépare. L'eau mère, bien moins sirupeuse, est de nouveau étendue d'eau et soumise à l'ébullition. Par concentration, elle fournit une nouvelle cristallisation. Ces cristaux, qui sont de l'oxalate acide de diéthylamine, sont purifiés par quelques cristallisations dans l'eau; on les obtient ainsi parfaitement purs et en longues aiguilles.

Décomposé par la potasse, l'oxalate acide de diéthylamine fournit la diéthylamine pure.

On sépare ainsi presque toute la diéthylamine à l'état d'oxalate acide de diéthylamine. Il ne reste que la dernière eau mère des cristaux d'oxalate acide de diéthylamine; cette eau mère sirupeuse refuse de cristalliser.

Pour en retirer à l'état de pureté les bases qu'elle contient, nous traitons ce résidu réuni aux bases qui n'ont pas réagi dans le traitement par l'éther oxalique, et nous suivons le procédé général de séparation que nous avons décrit plus haut.

Pour cela, on décompose ces produits par la potasse, on recueille les bases qui distillent, et on les dessèche en les mettant pendant vingt-quatre heures en digestion sur de la potasse en plaques. On les distille ensuite et on les additionne de leur volume d'alcool absolu. La solution alcoolique est titrée, puis on la verse par petites portions dans de l'éther oxalique en quantité convenablement calculée pour former de l'éther diéthyloxamique, en supposant que la solution ne renferme que de la diéthylamine. On abandonne ensuite le mélange pendant un jour pour laisser la réaction se terminer, puis on distille pour chasser l'alcool et la triéthylamine. Ce qui reste est un liquide sirupeux, mélange de diéthyloxamate d'éthyle et de monoéthyloxamate d'éthyle.

Pour effectuer la séparation de ces éthers, on les étend de beaucoup d'eau, de manière à tout dissoudre l'éther diéthyloxamique qui s'était d'abord séparé. Cette solution est alors traitée à une douce température par un lait de chaux en léger excès, jusqu'à alcalinité persistante. Dans ces conditions, les éthers sont saponifiés et transformés en monoéthyloxamate de chaux et diéthyloxamate de chaux. On filtre et on épuise le résidu par l'eau bouillante. Les liqueurs sont concentrées, en ayant soin d'ajouter un peu de lait de chaux, si elles s'acidifient pendant la concen-

tration; elles fournissent un dépôt de gros cristaux assez peu solubles de monoéthyloxamate de chaux, qu'on sépare [1].

Les eaux mères concentrées donnent un nouveau dépôt de ce sel. Purifié par une cristallisation, on obtient le monoéthyloxamate de chaux parfaitement pur.

Lorsque les liqueurs d'où l'on a séparé ces dépôts de monoéthyloxamate de chaux deviennent sirupeuses, on les additionne de leur volume d'alcool ordinaire. Il se forme encore un léger dépôt de monoéthyloxamate de chaux. Après vingt-quatre heures on filtre, on distille pour chasser l'alcool, puis on concentre fortement au bain-marie. Par refroidissement, surtout dans un lieu frais, il se dépose lentement une masse cristalline en mamelons de diéthyloxamate de chaux. On lave cette masse avec de l'éther sec, on jette sur un filtre; on lave encore le précipité avec de l'éther. Ce traitement a pour but de séparer du diéthyloxamate de chaux, insoluble dans l'éther, une trace de diéthyloxamide qu'il peut renfermer et qui est très soluble dans l'éther.

On obtient ainsi le diéthyloxamate de chaux tout à fait pur, sous forme d'une poudre blanche.

Le diéthyloxamate de chaux peut facilement s'obtenir cristallisé; pour cela on traite le diéthyloxamate de chaux, purifié comme on vient de le dire, par l'alcool absolu bouillant, où il se dissout facilement. Par refroidissement,

---

(1) Nous avons observé que le monoéthyloxamate de chaux pouvait cristalliser sous deux formes différentes. Lorsqu'on abandonne une solution chaude, concentrée de monoéthylaxamate de chaux, ce sel se dépose en fines aiguilles, renfermant, comme l'a montré Heintz, 2^{mol} d'eau de cristallisation; mais nous avons observé que cette cristallisation, abandonnée à elle-même, se transformait, en l'espace de vingt-quatre heures, en gros cristaux transparents, renfermant 4^{mol} d'eau de cristallisation.

Ainsi $2^{gr},000$ de ce sel en gros cristaux perdaient, à 120°, $0^{gr},418$. Cette perte correspond à 20,90 pour 100 d'eau : la théorie demande, pour 4^{mol} d'eau, 20,93 pour 100.

le diéthyloxamate de chaux se dépose en une masse de fines aiguilles rayonnées. L'eau mère alcoolique, concentrée, fournit de nouveaux cristaux.

Le diéthyloxamate de chaux est un sel très soluble dans l'eau, très soluble, surtout à chaud, dans l'alcool ordinaire et même dans l'alcool absolu. Il est insoluble dans l'éther. La solution alcoolique de ce sel éprouve fréquemment la sursaturation. Enfin la solution aqueuse de diéthyloxamate de chaux bien purifié, étant convenablement concentrée, se prend en une masse cristalline.

Soumis à l'analyse, ce sel, après dessiccation à 100°, a fourni les résultats suivants :

I. $0^{gr},600$ ont fourni $0^{gr},244$ de sulfate de chaux.

II. $0^{gr},647$ ont fourni $48^{cc},5$ d'azote, mesurés à la pression de $766^{mm},5$ et à $15°,5$.

Ces nombres conduisent à la composition du diéthyloxamate de chaux décrit par Heintz (¹), et dont la formule est

$$\left[\begin{array}{l} CO, Az(C^2H^5)^2 \\ \vert \\ CO, O \end{array}\right]^2 Ca.$$

	Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
Az......	8,54	»	8,81
Ca......	12,19	11,96	»

Le diéthyloxamate de chaux ainsi obtenu, décomposé par la potasse, après avoir précipité la chaux par l'acide oxalique, fournit la diéthylamine pure.

Dans ce qui précède, nous avons indiqué le moyen d'obtenir chacune des trois éthylamines à l'état de pureté; mais, Groves (²) ayant signalé que dans l'action du chlorure d'éthyle sur l'ammoniaque il se formait toujours du

(¹) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXVII, p. 46; 1863.
(²) *Chemical Society quarterly Journal*, t. XIII, p. 331; 1861.

chlorure de tétraéthylammonium, nous avons voulu vérifier ce fait.

Pour cela, nous avons repris les produits d'où on avait chassé les bases volatiles par l'ébullition en présence d'un excès de soude (résidu de la décomposition par la soude des chlorures solubles dans l'alcool, résultant de l'action de l'ammoniaque sur le chlorure d'éthyle). Ces produits, lorsqu'ils ne dégagent plus de vapeurs alcalines à l'ébullition, sont formés surtout par du chlorure de sodium, de la soude en excès et du chlorure de tétraéthylammonium, s'il s'en est formé dans la réaction, sel sur lequel la soude bouillante est sans action.

On sature alors par l'acide chlorhydrique la soude en excès renfermée dans ces produits; puis, par des concentrations successives, on enlève la plus grande partie du sel marin; il reste enfin une eau mère sirupeuse, à laquelle on ajoute deux fois son volume environ d'alcool ordinaire. La plus grande partie du sel marin se précipite; on filtre, on distille pour chasser l'alcool, on concentre le plus possible au bain-marie et on reprend le résidu par deux fois environ son volume d'alcool absolu; une petite quantité de sel marin se précipite; on filtre et on chasse l'alcool. On obtient ainsi une liqueur sirupeuse de chlorure de tétraéthylammonium.

Une portion de ce sel fut transformée en chloroplatinate. Pour cela, à une solution de ce sel on ajoute du chlorure de platine en excès; il se forme immédiatement un précipité jaune cristallin, qu'on recueille sur filtre et qu'on lave avec un peu d'eau; puis on le redissout dans l'eau bouillante. Par refroidissement lent il se dépose en beaux cristaux orangés, en octaèdres réguliers, en tout semblables au chloroplatinate de tétraéthylammonium décrit par Hofmann [1].

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*; 3e série, t. XXXIII, p. 125; 1851.

Soumis à l'analyse, ce chloroplatinate a fourni les nombres suivants :

I. $0^{gr},627$ ont fourni $24^{cc},5$ d'azote, mesurés sous la pression de 767^{mm} et à la température $14^{o},5$.

II. $0^{gr},540$ ont laissé, à l'incinération, $0^{gr},158$ de platine.

Ces nombres conduisent à la composition du chloroplatinate de tétraéthylammonium, qui a pour formule

$$[Az(C^2H^5)^4, Cl]^2, PtCl^4.$$

	Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
Az......	4,17	4,62	
Pt......	29,45	»	29,26

On voit donc que l'action du chlorure d'éthyle sur l'ammoniaque en solution alcoolique fournit les quatre bases éthylées. La monoéthylamine et la diéthylamine se forment en abondance, à peu près en parties égales, avec une petite quantité de triéthylamine, comme Hofmann l'avait déjà constaté; il se forme en outre une petite quantité de chlorure de tétraéthylammonium.

Dans le but d'obtenir surtout de la triéthylamine, nous avons fait réagir en vase clos, comme nous l'avons indiqué plus haut, le chlorure d'éthyle sur une solution alcoolique d'ammoniaque; la réaction terminée, on neutralise par l'acide chlorhydrique et on sépare par pression le dépôt de chlorhydrate d'ammoniaque; on distille l'alcool et on décompose par la soude les chlorhydrates d'éthylamines, presque complètement privés par ce moyen de chlorhydrate d'ammoniaque. Les bases qui distillent sont recueillies dans l'alcool, et leur solution traitée en vase clos, à 100°, par du chlorure d'éthyle (molécule à molécule).

La réaction terminée, on neutralise par l'acide chlorhydrique, on chasse l'alcool, on décompose le résidu par la

soude, on recueille les bases dans l'eau et on les neutralise par l'acide sulfurique, on évapore et on traite les sulfates par l'alcool pour en séparer une petite quantité de sulfate d'ammoniaque. La solution alcoolique des sulfates est alors distillée pour recueillir l'alcool et ceux-ci traités par la soude; en chauffant au bain-marie, les bases distillent à l'état liquide. On les sèche sur de la soude en plaques, puis on les distille. On les additionne d'environ le quart de leur volume d'alcool absolu, puis, après titrage, on verse cette solution dans l'éther oxalique. Nous avons constaté qu'au lieu de traiter ces bases par la quantité d'éther oxalique calculée, de manière à transformer toutes ces bases en éthers oxamiques, sans tenir compte de la quantité de triéthylamine qu'elles contiennent, et qui ne réagit pas, il suffisait d'employer seulement les deux tiers de l'éther oxalique ainsi déterminé par le calcul. On abandonne le mélange pendant vingt-quatre heures, puis on distille; on recueille ainsi la triéthylamine et l'alcool.

Le résidu, formé de monoéthyloxamate d'éthyle, de diéthyloxamate d'éthyle et d'un peu d'éther oxalique employé en excès, est traité par l'eau et saponifié par un lait de chaux. On filtre et on concentre. Le monoéthyloxamate de chaux, peu soluble, se dépose le premier. Les eaux mères concentrées jusqu'à consistance sirupeuse, formées surtout de diéthyloxamate de chaux, sont traitées par l'alcool, qui précipite les dernières traces de monoéthyloxamate de chaux.

Ces deux sels de chaux sont ensuite purifiés comme nous l'avons indiqué plus haut.

La triéthylamine, séparée comme on vient de le voir, pourrait encore renfermer quelques traces de diéthylamine; afin d'obtenir la triéthylamine parfaitement pure, on la met pendant quelques jours en digestion avec de l'éther oxalique, puis on distille.

La triéthylamine ainsi obtenue est parfaitement pure;

pour la séparer de l'alcool, on la sature par l'acide chlorhydrique, on distille pour recueillir l'alcool, puis on concentre la liqueur jusqu'à formation d'une pellicule. Le chlorhydrate de triéthylamine cristallise alors en fines aiguilles entrelacées, assez longues. On égoutte ces cristaux, puis on les sèche complètement dans le vide. Ce sel, quoique très soluble, n'est pas déliquescent.

Nous nous sommes assurés de la pureté de ce sel en en transformant une portion en chloroplatinate, par addition de chlorure de platine à sa solution. Par concentration, ce chloroplatinate cristallise en gros cristaux rhomboédriques orangés, en tout semblables au chloroplatinate de triéthylamine décrit par Hofmann [1]. On le purifie par un lavage à l'alcool et par une nouvelle cristallisation dans l'eau.

Soumis à l'analyse il a fourni des nombres qui coïncident parfaitement avec la composition du chloroplatinate de triéthylamine, qui a pour formule

$$[Az(C^2H^5)^3, HCl]^2, PtCl^4.$$

$0^{gr},584$ de ce chloroplatinate ont laissé, par l'incinération, $0^{gr},188$ de platine.

	Calculé.	Trouvé.
Pt.......	32,19	32,19

A l'aide de ce chlorhydrate de triéthylamine on obtient facilement la triéthylamine parfaitement pure.

On a vu plus haut que dans l'action du chlorure d'éthyle sur une solution alcoolique d'ammoniaque il se formait, outre les trois éthylamines, une petite quantité de chlorure de tétraéthylammonium. Nous avons recherché si, dans l'action du chlorure d'éthyle sur la solution alcoolique du mélange des éthylamines qui prennent naissance dans l'action du chlorure d'éthyle sur l'ammoniaque, il se formait également du chlorure de tétraéthylammonium.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXX, p. 111; 1850.

A cet effet, après avoir chassé des produits de la réaction les bases volatiles, par un excès de soude, nous avons traité le résidu comme nous l'avons indiqué précédemment dans la recherche du chlorure de tétraéthylammonium dans les produits de l'action du chlorure d'éthyle sur l'ammoniaque.

Nous avons pu ainsi retirer une quantité notable de chlorure de tétraéthylammonium.

Le chlorure de tétraéthylammonium, qui se produit, comme on vient de le voir, toutes les fois que le chlorure d'éthyle réagit sur l'ammoniaque et les éthylamines, peut aussi être avantageusement employé à produire de la triéthylamine pure.

Pour cela, il suffit de traiter la solution de chlorure de tétraéthylammonium par l'oxyde d'argent, qui met l'hydrate de tétraéthylammonium en liberté. On concentre ensuite la solution à l'abri de l'air, afin d'éviter l'acide carbonique, puis on soumet l'hydrate de tétraéthylammonium à la distillation sèche, dans un ballon spacieux. Cet hydrate, comme l'a montré Hofmann [1], se décompose, dans ces conditions, en triéthylamine, éthylène et eau, d'après la formule suivante :

$$\underbrace{Az(C^2H^5)^4, OH}_{\text{Hydrate de tétraéthylammonium.}} = \underbrace{Az(C^2H^5)^2}_{\text{Triéthylamine.}} + \underbrace{C^2H^4}_{\text{Éthylène.}} + H^4O.$$

En résumé, dans l'action du chlorure d'éthyle sur une solution alcoolique des éthylamines qui prennent naissance dans l'action du chlorure d'éthyle sur l'ammoniaque et séparées seulement de l'ammoniaque qui n'a pas réagi, on obtient surtout de la triéthylamine ; puis viennent la diéthylamine et la monoéthylamine en parties à peu près égales ; enfin l'on obtient du chlorure de tétraéthylammo-

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXIII, p. 123; 1851.

nium en quantité assez notable : c'est cependant le moins abondant des produits de la réaction.

En somme, on pourrait représenter approximativement les quantités relatives des bases qui prennent naissance dans cette réaction par les nombres suivants : triéthylamine, 4; diéthylamine, 2; monoéthylamine, 2; hydrate de tétraéthylammonium, 1.

En résumé, l'action du chlorure d'éthyle sur l'ammoniaque, étudiée par Hofmann, et l'action que nous venons d'étudier du chlorure d'éthyle sur les éthylamines qui prennent naissance dans l'action du chlorure d'éthyle sur l'ammoniaque permettent d'obtenir facilement les quatre bases éthylées en grande quantité.

L'action du chlorure d'éthyle sur l'ammoniaque et les éthylamines se fait donc bien plus régulièrement que celle des éthers méthyliques sur l'ammoniaque et les méthylamines, qui ne fournissent, comme nous l'avons montré, que de très petites quantités de diméthylamine et de triméthylamine, mais donnent surtout de la monométhylamine et des sels de tétraméthylammonium.

La préparation des bases éthylées à l'aide du chlorure d'éthyle et leur séparation par le procédé que nous avons indiqué résolvent donc complètement la question de la préparation, en grande quantité, de ces bases à l'état de pureté.

SYNTHÈSE DE L'ACIDE CITRIQUE;

PAR MM. E. GRIMAUX ET P. ADAM.

L'acide citrique, isolé pour la première fois par Scheele, a été l'objet de nombreuses recherches [1], qui ont fait

---

[1] *Voir* E. GRIMAUX, *Histoire de l'acide citrique* (*Revue scientifique*, 1880, 2e série, t. X, p. 74).

connaître sa fonction et sa constitution. Les rapports des atomes dans la molécule peuvent être représentés par la formule de structure

$$\begin{array}{l} CH^2, CO^2H \\ | \quad \diagup OH \\ C \\ | \quad \diagdown CO^2H \\ CH^2, CO^2H \end{array}$$

qui concorde avec toutes les réactions connues de l'acide citrique, sa fonction d'acide tribasique et tétratomique, sa transformation en acétone et en acétone pentabromée (bromoxaforme), ses relations avec l'acide aconitique et l'acide tricarballylique, etc. On voit qu'on peut le considérer comme un dérivé tricarboxylique de l'alcool isopropylique

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH, OH \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

ou un dérivé dicarboxylique de l'acide oxyisobutyrique (acétonique)

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \quad \diagup OH \\ C \\ | \quad \diagdown CO^2H \\ CH^3. \end{array}$$

C'est en prenant cette formule pour point de départ que nous avons tenté de réaliser la reproduction artificielle de l'acide citrique ; ici encore la synthèse est venue confirmer les prévisions de l'analyse.

Pour obtenir l'acide citrique, il faut donc arriver à introduire trois groupes CO^2H à la place de 3^{at} d'hydrogène de l'alcool isopropylique, ou deux groupes CO^2H dans l'acide oxyisobutyrique, et opérer cette substitution dans les groupes carbonés indiqués par la formule de l'acide citrique.

L'acide oxyisobutyrique se préparant par l'action de l'acide cyanhydrique sur l'acétone, en présence d'acide chlorhydrique, il nous a semblé qu'on pourrait obtenir un dérivé chloré symétrique de cet acide en partant de la dichloracétone symétrique; puis, une fois cet acide préparé, y remplacer les 2^{at} de chlore par le cyanogène, et, par les procédés connus, saponifier ce dicyanure pour le transformer en acide citrique. Le succès a donné pleinement raison à ces hypothèses, à ces déductions théoriques.

La synthèse de l'acide citrique comprend donc la préparation de la dichloracétone symétrique par oxydation de la dichlorhydrine symétrique

$$\underbrace{CH^2Cl - CH(OH) - CH^2Cl}_{\text{Dichlorhydrine glycérique.}}, \quad \underbrace{CH^2Cl - CO - CH^2Cl}_{\text{Dichloracétone.}}.$$

la transformation de la dichloracétone en acide oxyisobutyrique dichloré (dichloracétonique),

$$\underbrace{\begin{matrix} CH^2Cl \\ | \\ CO \\ | \\ CH^2Cl \end{matrix}}_{\text{Dichloracétone.}} + CAzH + HCl + H^2O = \underbrace{\begin{matrix} CH^2Cl \\ | \\ C \begin{cases} OH \\ CO^2H \end{cases} \\ | \\ CH^2Cl \end{matrix}}_{\text{Acide dichloracétonique.}} + AzH^4Cl,$$

enfin l'action du cyanure de potassium sur le sel de sodium de cet acide et la saponification du dicyanure par l'acide chlorhydrique :

$$\underbrace{\begin{matrix} CH^2 - CAz \\ | \\ C \begin{cases} OH \\ CO^2H \end{cases} \\ | \\ CH^2 - CAz \end{matrix}}_{\text{Acide dicyanacétonique.}} + 2HCl + 4H^2O = \underbrace{\begin{matrix} CH^2 - CO^2H \\ | \\ C \begin{cases} OH \\ CO^2H \end{cases} \\ | \\ CH^2 - CO^2H \end{matrix}}_{\text{Acide citrique.}} + 2AzH^4Cl$$

Préparation de la dichloracétone.

La dichloracétone symétrique a été signalée presque au même instant par M. Markownikoff (1) d'une part, de l'autre par MM. Glutz et Fischer (2); on l'obtient en oxydant la dichlorhydrine $CH^2Cl - CH - (OH) - CH^2Cl$. Le premier l'a décrite comme un corps solide, fusible à 43° et bouillant à 171°. Les seconds ne paraissent pas l'avoir obtenue à l'état de pureté, car ils n'indiquent pas le procédé qui leur a permis de la séparer de la dichlorhydrine non attaquée, dont le point d'ébullition est presque le même. D'après M. J. von Hoermann (3), la dichloracétone de Glutz et Fischer renfermait 50 à 60 pour 100 de dichlorhydrine.

La préparation de la dichloracétone est assez difficile; M. Watt (4), MM. Claus et Nahmacher (5), ont obtenu surtout de l'acide monochloracétique, en traitant la dichlorhydrine par le mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique.

M. von Hoermann, après plusieurs tentatives infructueuses, n'en a obtenu que de petites quantités en opérant l'oxydation à la température d'ébullition de la dichlorhydrine. Nous-mêmes, nous avons fait de nombreux essais avant de réussir : c'est ce qui nous engage à donner quelques détails sur cette préparation.

Nous suivons exactement le procédé donné par M. Markownikoff dans le *Bulletin de la Société chimique russe*, avec quelques précautions indispensables qu'il nous semble utile de faire connaître.

---

(1) *Zeitschrift für Chem.*, t. VII, p. 290; 1871.
(2) *Journ. für prakt. Chem.*, nouvelle série, t. IV, p. 52; 1871.
(3) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XIII, p. 1706; 1880.
(4) *Ibid.*, t. V, p. 257; 1872.
(5) *Ibid.*, t. V, p. 353; 1872.

Les proportions à employer sont celles qu'a indiquées M. Markownikoff :

	Parties.
Dichlorhydrine	10
Bichromate de potassium	8
Acide sulfurique	12
Eau	15

On introduit, dans un ballon refroidi par un courant d'eau froide, la dichlorhydrine et le bichromate de potassium pulvérisé, puis on ajoute peu à peu l'acide sulfurique étendu. A chaque addition d'acide sulfurique, on agite le mélange, et l'on constate un dégagement de chaleur. Après l'addition de tout l'acide sulfurique, on abandonne le mélange pendant douze heures, puis on épuise par l'éther, on sèche la solution éthérée, on l'évapore au bain-marie, et l'on agite le résidu avec une fois à une fois et demie son volume de bisulfite de sodium concentré. Dans de nombreux essais, nous n'avions jamais pu observer la formation de la combinaison cristalline de bisulfite et de dichloracétone qui devait se produire, suivant les indications de M. Markownikoff; mais, depuis, nous avons constaté qu'on obtient toujours cette combinaison quand on place le ballon dans de l'eau à 0°. Les cristaux de la combinaison apparaissent au bout de quelques minutes, d'autres fois après une heure et enfin après douze heures seulement quand la proportion de dichlorhydrine non oxydée est assez considérable.

Le dichloracétone-sulfite de sodium est filtré à la trompe et lavé avec de l'éther : la solution éthérée retient la dichlorhydrine non attaquée, que l'on réserve pour une nouvelle oxydation.

On décompose ensuite la combinaison cristallisée suivant les indications de M. Markownikoff, on la délaye dans l'eau, on ajoute du carbonate de sodium en présence d'éther. La solution éthérée, séchée et distillée, laisse la dichloracétone comme résidu.

Le rendement est peu élevé, néanmoins il est de ceux que l'on considère comme satisfaisants dans les réactions par oxydation; 765gr de dichlorhydrine nous ont fourni en quatre oxydations 97gr de dichloracétone, plus 130gr de dichlorhydrine non attaquée : c'est un rendement d'environ 15 pour 100.

Préparation de l'acide oxyisobutyrique dichloré (dichloracétonique).

On fait arriver dans la dichloracétone de l'acide cyanhydrique concentré en excès, représentant 20gr d'acide cyanhydrique CAzH pour 50gr de dichloracétone. Comme les liquides ne se mélangent pas, on ajoute de 5^{cc} à 10^{cc} d'alcool, on laisse au contact à froid pendant douze heures, puis on chauffe au bain-marie le ballon mis en communication avec un réfrigérant ascendant. On maintient la température du bain-marie à 30° pendant une douzaine d'heures, tant que l'on voit de l'acide cyanhydrique se condenser dans le réfrigérant; puis on élève peu à peu la température à 100°, et l'on continue de chauffer pendant vingt-quatre heures. Le ballon renferme alors la cyanhydrine

$$\begin{array}{l} CH^2Cl \\ | \quad \diagup OH \\ C \\ | \quad \diagdown CAz \\ CH^2Cl. \end{array}$$

Nous n'avons pas cherché à l'isoler et à la purifier; nous avons constaté seulement dans une opération qu'elle constitue un corps cristallisable.

Pour la convertir en acide dichloracétonique, on ajoute deux volumes d'acide chlorhydrique, on sature d'acide chlorhydrique gazeux et l'on chauffe douze heures au bain-marie avec un réfrigérant ascendant; puis, on distille

dans le vide, on épuise par l'éther, et l'on évapore la solution éthérée. Le résidu est un liquide épais, fort acide, qui, placé dans le vide, se remplit de cristaux d'acide dichloracétonique, que l'on purifie par compression, dissolution dans l'eau et cristallisation dans le vide.

L'acide dichloracétonique

$$\begin{array}{l} CH^2Cl \\ | \quad \diagup OH \\ C \\ | \quad \diagdown CO^2H \\ CH^2Cl \end{array}$$ (1)

se présente sous la forme de longues lames transparentes, déliquescentes, solubles dans l'alcool et dans l'éther, fusibles à 91-92°.

I. 0,2165 de matière ont donné 0,214 d'acide carbonique et 0,079 d'eau.

II. 0,1880 de matière ont donné 0,1975 d'acide carbonique et 0,0655 d'eau.

III. 0,5555 ont donné 0,930 de chlorure d'argent.

	Trouvé.			
	I.	II.	III.	Calculé $C^4H^6Cl^2O^3$.
Carbone ...	28,68	28,65	»	27,74
Hydrogène .	4,02	3,86	»	3,46
Chlore.....	»	»	41,50	41,06
Oxygène...	»	»	»	27,74
				100,00

(1) L'isomère

$$\begin{array}{l} CHCl^2 \\ | \quad \diagup OH \\ C \\ | \quad \diagdown CO^2H \\ CH^3 \end{array}$$

a été décrit par M. Bischoff, qui l'a obtenu au moyen de l'acétone dichlorée dissymétrique $CHCl^2 - CO - CH^3$,

Transformation de l'acide dichloracétonique en acide citrique.

On sature l'acide dichloracétonique dissous dans son poids d'eau par une solution concentrée de carbonate de sodium, en ayant soin d'empêcher l'échauffement du liquide; on y ajoute 2^{mol} de cyanure de potassium finement pulvérisé, on chauffe légèrement pour déterminer la réaction, qui se fait énergiquement et s'accomplit d'elle-même. On sature alors la solution par l'acide chlorhydrique gazeux, et l'on chauffe au bain-marie avec réfrigérant ascendant pendant vingt-quatre heures; on filtre le liquide refroidi à la trompe, on le distille dans le vide, puis on reprend le résidu par de l'eau et l'on sature la solution bouillante par un lait de chaux, jusqu'à réaction alcaline. On recueille le précipité calcaire, on le redissout dans l'acide chlorhydrique, on neutralise par l'ammoniaque, et, après avoir filtré la liqueur, on la porte à l'ébullition. Il se forme alors un précipité cristallin de citrate calcaire peu coloré.

On le décompose par une quantité calculée d'acide sulfurique et l'on abandonne la solution dans le vide après l'avoir additionnée d'alcool et avoir séparé, par le filtre, la majeure partie du sulfate de chaux. La solution reste longtemps gommeuse, puis, au bout de huit jours, se prend en une masse cristalline que l'on purifie par cristallisation dans l'eau.

L'acide ainsi obtenu présente toutes les propriétés de l'acide citrique, comme le montrent les analyses et les réactions suivantes.

Simplement séché à l'air, il correspond à la formule de l'acide citrique hydraté $C^6H^8O^7, H^2O$.

0,2745 de matière ont donné 0,344 d'acide carbonique et 0,1185 d'eau.

	Trouvé.	Calculé $C^6H^8O^7, H^2O$.
Carbone	34,16	34,27
Hydrogène......	4,79	4,76
Oxygène........	»	60,97
		100,00

Chauffé à 100°, cet acide perd une partie de son poids, représentant 1^{mol} d'eau de cristallisation.

0,426 d'acide citrique maintenu à 100°, jusqu'à ce que le poids fût constant, ont perdu 0,037.

Trouvé pour 100.	Calculé.
8,68	8,70

L'acide séché à 100° a donné les chiffres correspondant à la formule $C^6H^8O^7$.

I. 0,2745 de matière ont donné 0,378 d'acide carbonique et 0,105 d'eau.

II. 0,406 de matière ont donné 0,5560 d'acide carbonique; l'eau a été perdue.

	Trouvé.		
	I.	II.	Calculé $C^6H^8O^7$.
Carbone	37,55	37,34	37,50
Hydrogène	4,25	»	4,16
Oxygène	»	»	58,34
			100,00

Il présente au microscope les mêmes formes cristallines que l'acide extrait du citron : comme celui-ci, il entre en fusion entre 146-147°.

Chauffé avec de l'eau de chaux, il donne un précipité qui disparaît par le refroidissement. Le citrate calcaire se dissout également dans l'acide chlorhydrique; l'ammoniaque ne précipite pas cette solution à froid, mais tout le sel se sépare par l'ébullition de la liqueur. Il est alors

cristallisé et présente l'aspect du citrate à 4^{mol} d'eau

$$(C^6H^5O^7)^2Ca^3 + 4H^2O.$$

De même, l'acide citrique précipite à l'ébullition les solutions étendues d'acétate de cuivre, et le précipité de citrate de cuivre disparaît rapidement par le refroidissement.

On a dosé le calcium du citrate synthétique, séché à 100°.

I. 0,5505 de sel ont fourni 0,401 de sulfate.

II. 0,721 ont donné 0,52925 de sulfate.

III. 0,589 de sel d'une autre préparation ont donné 0,4165 de sulfate.

	Trouvé.		
	I.	II.	III.
Calcium	21,42	21,48	20,79

Ces chiffres ne correspondent pas à ceux qu'exige le citrate calcaire qui, séché à 100°, serait, d'après les auteurs,

$$(C^6H^5O^7)^2Ca^3 + H^2O.$$

Mais, en préparant le même citrate avec de l'acide citrique du citron, nous avons obtenu un sel qui nous a donné à l'analyse un chiffre très voisin de celui du citrate synthétique.

0,646 ont fourni 0,48 de sulfate, ce qui correspond à 21,8 pour 100.

Ces chiffres se rapportent au citrate à 3^{mol} d'eau.

	Trouvé.				
	Sel synthétique.			Sel de l'acide naturel.	Calculé pour $(C^6H^5O^7)^2Ca^3, 3H^2O$.
	I.	II.	III.		
Calcium...	21,42	21,48	20,79	21,80	21,82

Le sel à 2^{mol} exigerait 22,4 pour 100 de calcium.

Enfin, nous avons constaté que l'acide citrique de synthèse, neutralisé par un alcali et traité en solution aqueuse par le brome, fournit du bromoforme et de l'acétone pentabromée (bromoxaforme), réaction indiquée par M. Cahours.

L'ensemble des réactions précédentes ne laisse aucun doute sur la nature de l'acide que nous avons obtenu et permet de l'identifier avec l'acide citrique, dont la synthèse a pu être ainsi réalisée, grâce à la connaissance exacte de sa constitution, déterminée par les recherches analytiques.

RECHERCHES SUR LE SPECTRE DU MAGNÉSIUM EN RAPPORT AVEC LA CONSTITUTION DU SOLEIL;

Par M. Ch. FIEVEZ,
Astronome adjoint à l'Observatoire royal de Bruxelles.

Parmi les corps simples qui paraissent exister à l'état de vapeurs dans la chromosphère, le magnésium a depuis longtemps fixé l'attention des spectroscopistes par l'intensité et la fréquence du renversement de ses raies d'absorption dans la région verte du spectre solaire (groupe b d'Angström).

On sait que le phénomène du *renversement* est caractérisé dans le spectre par l'apparition de raies brillantes à la place des raies noires et qu'il constitue la plus belle démonstration de l'hypothèse de Kirchhoff.

Mais les observateurs ont remarqué que ce renversement n'affectait pas, en même temps, toutes les raies du magnésium : ainsi M. Tacchini a vu le renversement de la raie b_1 seul [1], puis celui des raies b_1 et b_2, ensuite celui de b_1,

(1) *Mémoires des spectroscopistes italiens.*

b_2 et b_3, et enfin, moins fréquemment, celui du groupe entier b_1, b_2, b_3 et b_4, déjà signalé en 1869 par M. Lockyer.

Le professeur Young, de Dartmouth College, a conclu d'un grand nombre d'observations, faites en 1872 à une altitude de 2300^m^, que si l'on représente par 100 l'éclat et la fréquence du renversement de la raie C de l'hydrogène, qui est toujours vue renversée dans la chomosphère :

L'éclat de la raie	b_1	sera 30	et le renversement	50 (1)
»	b_2	35	»	50.
»	b_3	30	»	40.
»	b_4	20	»	30.

En 1871, Young avait donné les chiffres suivants :

Éclat de	b_1 : 15 ;	renversement	15
»	b_2 : 15 ;	»	15
»	b_3 : 10 ;	»	12
»	b_4 : 10 ;	»	10

Lockyer a fait voir de plus que les raies renversées du magnésium sont les plus *longues* du spectre chimique de ce métal et que parmi les raies renversées la raie b_4, qui est la moins intense, est aussi la plus *courte* (2).

Actuellement M. Tacchini apprécie les variations de l'activité solaire d'après le nombre et la fréquence du renversement des raies du magnésium, ce qui présuppose l'hypothèse que les raies brillantes les plus intenses apparaissent les premières et que les éruptions sont d'autant plus énergiques que le nombre des raies renversées est plus considérable.

Mais on s'est aussi basé sur le renversement inégal des raies pour soutenir que « tous les éléments terrestres se

---

(1) *American Journal of Science*, vol. II, 1871, et vol IV, 1872.

(2) LOCKYER, *Solar Physics*, p. 526 et 552.

trouvent dissociés dans le Soleil en d'autres éléments inconnus ayant un spectre particulier et *plus simple* que celui des éléments connus », ce qui implique l'impossibilité actuelle de déduire la constitution des corps célestes de l'étude spectrale des éléments terrestres, avant d'avoir dissocié ceux-ci et reconnu leurs éléments composants.

Pour ce qui concerne le magnésium, M. Lockyer a fait voir que la raie b_4 *disparaissait* si l'on observait l'étincelle d'induction produite entre deux pôles de ce métal dans une atmosphère d'hydrogène où la pression est graduellement réduite (¹) et que la raie b_1 *restait seule visible* en employant dans l'air libre des électrodes formées d'un alliage convenable d'étain et de magnésium (²).

Dans le but de fournir des faits de nature à corroborer l'une ou l'autre hypothèse et de contribuer ainsi, dans la limite de nos moyens, à l'avancement de nos connaissances concernant la constitution du Soleil, nous avons examiné d'abord l'influence que l'intensité relative des raies brillantes du magnésium pouvait exercer sur leur visibilité en observant ces raies isolément ou en les projetant sur le spectre solaire, c'est-à-dire en opérant ainsi un véritable renversement.

Ensuite nous avons répété les expériences de simplification de spectre en faisant varier l'intensité de l'étincelle.

Et enfin, guidé par les importantes recherches de lord Rayleigh en Optique spectrale (³), nous avons cru devoir étudier l'influence d'une *dispersion* et d'une *définition* plus ou moins considérable sur le nombre et la visibilité des raies en comparant les spectres prismatiques avec les spectres de diffraction.

Les dispositions expérimentales sont les mêmes que celles

(¹) Lockyer, *Solar Physics*, p. 315.

(²) *Ibid.*, p. 547.

(³) Lord Rayleigh, *Investigations in Optics* (*Philosophical Magazine*), 1880).

employées dans les recherches sur le spectre de l'hydrogène et de l'azote : elles consistent essentiellement à projeter, au moyen d'une lentille, sur la fente d'un spectroscope, une image de l'étincelle d'induction éclatant entre deux électrodes de magnésium et à interposer un diaphragme percé d'une petite ouverture entre cette fente et la lentille: les variations dans l'intensité de l'image sont alors obtenues en écartant plus ou moins le diaphragme de la fente du spectroscope.

De plus, par la combinaison d'un héliostat et d'un objectif placé en avant de l'appareil, on peut projeter aussi une image solaire dont l'intensité peut être réglée par un diaphragme à ouverture variable.

Toutes les expériences, faites dans les mêmes conditions, avec du magnésium en ruban de $0^m,003$ de largeur et d'environ $0^{mm},2$ d'épaisseur, sont comparables, quelles que soient les objections qui peuvent, *à juste titre*, être formulées contre la pureté absolue du métal; car les électrodes, provenant d'un même ruban dont nous avons conservé une partie, n'ont pas été changées dans le courant des recherches, et celles-ci, répétées à d'assez longs intervalles, ont constamment donné les mêmes résultats.

Première expérience. — La dispersion du spectroscope étant de dix prismes, la fente horizontale, les électrodes verticales et le condensateur de l'étincelle disposé en tension, toutes les raies principales du spectre du magnésium sont alors très brillantes.

Le pinceau lumineux étant ensuite rétréci progressivement au moyen du diaphragme percé d'une ouverture de $0^m,002$, on parvient à éteindre d'abord toutes les raies, à l'exception du groupe b_1, b_2, b_4, et, en rapprochant le diaphragme de l'objectif de projection, on parvient à éteindre b_4.

Deuxième expérience. — Mêmes conditions, étincelle non condensée, dispersion de six prismes.

L'extinction de b_4 peut alors se faire avec un diaphragme d'une ouverture de $0^m,006$.

Troisième expérience. — Mêmes conditions, condensateur disposé en tension, dispersion de dix prismes.

On enlève une des électrodes de magnésium et l'on y substitue une électrode en cuivre : on observe alors en même temps le spectre du magnésium et celui du cuivre.

Employant ensuite le diaphragme de $0^m,002$ d'ouverture, on éteint la raie b_4 et *presque* la raie b_2, tandis que la raie b_1 et les raies du cuivre, situées dans la même région du spectre, sont encore visibles.

On constate dans ces expériences, comme dans celles de l'hydrogène et de l'azote, que les raies deviennent *plus fines* et *plus courtes* par l'interposition du diaphragme.

Quatrième expérience. — Dispersion de six prismes et condensateur en tension.
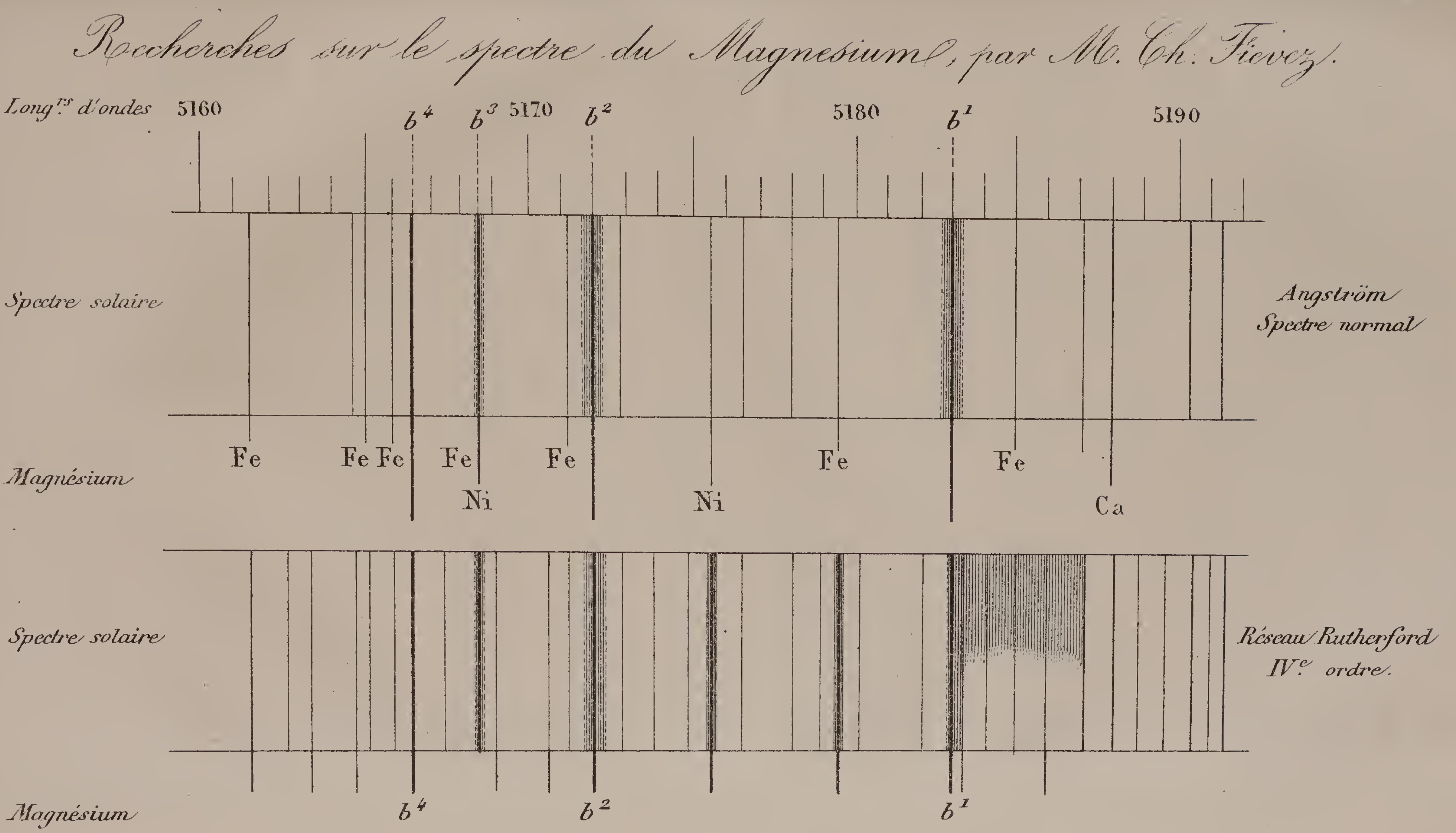
Toutes les raies spectrales du magnésium étant visibles, on superpose le spectre solaire en réglant convenablement son intensité; on parvient, par cette seule superposition, à éteindre toutes les raies brillantes du magnésium, à l'exception du groupe b.

Cinquième expérience. — Les électrodes de magnésium sont enfermées dans un tube de Geissler où la pression est graduellement réduite à l'aide d'une pompe de Sprengel; la dispersion employée est de dix prismes et le condensateur est disposé en tension.

On remarque que l'éclat des raies diminue avec la raréfaction; lorsque le vide est à $0^m,60$, la raie b_4 est très faible, et, si l'on superpose le spectre solaire, elle disparaît complètement, tandis que les raies b_1 et b_2 restent visibles.

Le vide ayant atteint $0^m,70$, la raie b_4 est invisible et la raie b_2 est très faible, tandis que b_1 est bien visible.

Recherches sur le spectre du Magnésium, par M. Ch. Fievez.



Si l'on dispose ensuite, sans modifier l'appareil, le condensateur *en quantité*, on constate immédiatement que toutes les raies éteintes réapparaissent.

On obtient aussi le même résultat en ouvrant largement la fente, ce qui démontre encore une fois que la disparition des raies a pour cause l'affaiblissement d'intensité.

SPECTRES DE DIFFRACTION.

Emploi d'un réseau Rutherfurd de 1 pouce carré de surface et de 17, 296 lignes par pouce, collimateur et lunette de $0^{m}, 25$ de longueur focale, condensateur en tension.

Les observations ont été faites successivement des deux côtés de la normale au réseau; un prisme à vision directe a été placé en avant de la fente du collimateur, de manière à ne recevoir sur le réseau que les rayons provenant de la région b du spectre et à éviter ainsi toute superposition de raies.

Spectre du premier ordre. — Outre les raies ordinaires b_1, b_2 et b_4, on distingue une raie faible moins réfrangible que b_1 ([1]) et deux autres raies faibles plus réfrangibles que b_4.

Spectre du deuxième ordre. — On distingue en plus deux raies fines entre b_1 et b_2.

Spectre du troisième ordre. — Deux autres raies brillantes fines sont visibles entre b_2 et b_4, les raies entre b_1 et b_2 sont plus marquées.

Spectre du quatrième ordre. — On compte *onze* raies brillantes, dont deux plus faibles que les autres, les trois raies b_1, b_2 et b_4 restant les plus fortes : avec une fente très étroite, on parvient à dédoubler b_1.

En superposant le spectre solaire, on constate que toutes

([1]) Cette raie a été signalée par Lockyer dans la flamme du magnésium (*Chemical News*, 1880).

ces raies brillantes coïncident avec des raies noires correspondantes et de plus que la raie brillante moins réfrangible que b_1 qui, dans le troisième ordre, ne paraît correspondre à aucune raie, coïncide avec une raie noire très fine, visible seulement dans le spectre du quatrième ordre.

Nous donnons ci-après une Carte de la région *b* du spectre solaire avec la coïncidence des raies brillantes du magnésium dans le quatrième ordre.

Les expériences précédentes paraissent établir, d'une manière peu contestable, qu'une modification dans l'apparence du spectre a pour origine une cause physique et non une altération dans la constitution chimique du métal, c'est-à-dire une dissociation, et nous croyons pouvoir en conclure que le renversement inégal des raies du magnésium est causé par une différence dans l'intensité des raies brillantes et non par un état particulier du métal.

Par suite, les variations dans l'activité solaire peuvent être déduites d'observations *comparables* faites sur la fréquence du renversement et le nombre des raies renversées.

DU SPECTRE DE LA FLAMME DE L'HYDROGÈNE;

Par M. William HUGGINS.

Dans un Rapport lu à la Société royale le 10 juin, MM. Liveing et Dewar annoncent avoir obtenu une photographie de la partie ultra-violette du spectre du gaz d'éclairage brûlant dans l'oxygène; dans une Note datée du 8 juin, ils ajoutent qu'ils ont tout lieu de croire que ce spectre remarquable n'est dû à aucun composé du carbone, mais qu'il est produit par l'eau.

Dans ces circonstances, sans attendre que mes recherches fussent plus complètes, j'ai pensé qu'il pouvait être intéressant de rendre compte de quelques expériences que j'ai entreprises sur ce sujet depuis quelques mois.

Le 27 décembre 1879, j'ai pris une photographie de la flamme de l'hydrogène brûlant dans l'air. Comme on le sait, le pouvoir éclairant de la flamme de l'hydrogène est excessivement faible; cette flamme ne donne ni raie ni bande dans la partie visible du spectre, si ce n'est celles qui sont dues à la présence du sodium, corps étranger.

Le professeur Stokes, dans son Mémoire sur le changement de réfrangibilité de la lumière ([1]), a dit que la flamme de l'hydrogène produit un effet très énergique. Les rayons invisibles qui y sont en grande quantité, considérés dans leur ensemble, paraissent même être plus réfrangibles que ceux produits par la flamme d'une lampe à alcool. J'ai été très surpris néanmoins quand, après une minute et demie d'exposition, j'ai vu apparaître sur la plaque le groupe fortement accentué des lignes de l'ultraviolet.

Deux ou trois semaines après, vers le milieu de janvier 1880, je montrai ce spectre au professeur Stokes, et nous fûmes d'accord pour admettre que très probablement ce groupe remarquable était le spectre de l'eau. Le professeur Stokes, dans une Lettre qu'il m'adressait le 30 janvier et qu'il me permet de citer, parle de « ce résultat nouveau et intéressant » ; il suggère même quelques idées nouvelles relatives à la question si controversée du spectre du carbone.

Depuis cette époque, j'ai pris un grand nombre de photographies du spectre de diverses flammes, dans l'espoir de présenter à la Société royale les résultats de ces recherches. Je voulais attendre qu'elles fussent suffisam-

---

([1]) *Philosophical transactions*, 1852, p. 539.

ment avancées. Aujourd'hui, je pense qu'il est préférable de décrire dès maintenant le spectre de la flamme de l'hydrogène, tout en réservant les expériences relatives à la présence du carbone et de ses composés.

Dans la figure ci-contre, le spectre de la flamme de l'hydrogène brûlant dans l'air est représenté par le n° 1. Il est formé par un groupe de raies qui commence à la limite la plus réfrangible par un couple de fortes raies, $\lambda = 3062$ et $\lambda = 3068$. A une petite distance, et dans la direction de moindre réfrangibilité, commence par une forte raie, $\lambda = 3090$, ce qu'il est permis de considérer comme le groupe lumineux. Entre les fortes raies $\lambda = 3068$ et $\lambda = 3090$ se trouve une raie moins brillante, $\lambda = 3080$. Au delà de $\lambda = 3080$ se trouvent des raies plus fines, à peu près également espacées. Ensuite viennent des raies fines et pressées ; on les dirait disposées par paires, que constituent des lignes très rapprochées. On voit une paire de raies fines, mais très distinctes, $\lambda = 3167$ et $\lambda = 3171$. Dans cette photographie, le groupe se termine aux environs de $\lambda = 3290$. Ce groupe constitue la totalité du spectre, qui est dû probablement à la vapeur d'eau.

Après avoir photographié le spectre que donne la flamme de l'hydrogène brûlant dans l'air, j'introduisis de l'oxygène dans la flamme, en laissant un léger excès d'hydrogène. Un spectre semblable à tous égards apparut sur la plaque. Je répétai l'expérience en prenant les deux spectres sur la même plaque. Je photographiai, par une moitié de la fente, le spectre de la flamme donnée par la combustion de l'oxygène et de l'hydrogène. Cette flamme avait environ 7 pouces de longueur. Je pris le spectre de la partie située à 2 pouces de l'embouchure. Je fermai ensuite le robinet donnant accès à l'oxygène, et je laissai la même quantité d'hydrogène arriver dans le chalumeau. Je photographiai un second spectre par la seconde moitié de la fente, en laissant l'exposition durer le même

O
N
M
L
K
H
G
2900
3000
3100
3200
3300
3400
3500
3600
3700
3800
3900
4000
4100
4200
4300
4400
1
2
3

laps de temps. Sur la plaque, les deux spectres se ressemblent à tous égards, et ils ont si exactement la même intensité, qu'on dirait un seul et grand spectre.

Dans toutes ces expériences, je me suis servi d'une embouchure de platine, qui avait été nettoyée avec soin.

Dans ces expériences, les deux gaz se rencontraient à l'intérieur du chalumeau et sortaient mélangés.

J'enlevai l'embouchure, et j'entourai d'oxygène une flamme d'hydrogène.

Le spectre n° 2 du diagramme présente des raies supplémentaires. Dans ce cas, l'embouchure était en bronze; quelques impuretés pouvaient s'être introduites dans la flamme, soit par l'effet de cette modification, soit autrement; aussi n'étais-je pas éloigné de croire que les raies supplémentaires, voisines de $\lambda = 3429$ et de $\lambda = 3473$, et les groupes dont la réfrangibilité est supérieure à $\lambda = 3062$ ne sont pas dus au spectre de l'eau, mais à la présence de corps étrangers.

Le gaz d'éclairage fut substitué à l'hydrogène dans le chalumeau oxyhydrique, et l'oxygène admis en aussi grande proportion que possible. La flamme bleue intérieure, s'élevant environ de 2 pouces ($0^m,05$) au-dessus de l'embouchure, montra comme d'habitude, dans la partie visible du spectre, un spectre à cinq branches. La lumière de cette partie de la flamme se projetait sur la fente.

Le spectre n° 3 du diagramme contient le groupe de l'eau précédemment décrit; il contient en plus une raie fortement accentuée qui se trouve tout près de G et deux autres raies $\lambda = 3872$ et $\lambda = 3890$; on voit que cette dernière raie est la limite la plus réfrangible d'un groupe de raies fines s'évanouissant vers K.

Quand on compare avec soin le groupe ultra-violet et le groupe fourni par le spectre de l'hydrogène pur, on remarque quelques légères différences. Je suis disposé à croire qu'il y a là superposition d'un second groupe moins

accentué. Cela est particulièrement évident pour quelques spectres de l'hydrogène observés dans d'autres conditions. Il y a aussi une large bande moins réfrangible que la forte raie indiquée en G; la partie lumineuse s'étend en dehors du côté le plus réfrangible de cette raie.

Un double bec de Bunsen (forme de Fetcher) fut alors ajusté en regard du spectroscope, et je fis passer dans ce bec un violent courant d'air. Je pris le spectre de la flamme bleu intense. Il ressemble à celui qui a été précédemment décrit. Tous les caractères distinctifs sont fortement accentués; un spectre continu et des groupes de raies très fines remplissent tous les intervalles entre les groupes que nous avons déjà décrits, de sorte que, d'un bout à l'autre de toute la région tombant sur la plaque, le spectre est nettement marqué et ne présente pas de solution de continuité.

Une lampe à alcool fut placée devant l'ouverture. Le spectre est essentiellement le même qu'au n° 3; mais, comme il est moins accentué, on n'en aperçoit que les raies les plus fortes. Le groupe de l'eau, la forte raie en G et la double ligne un peu plus réfrangible que K sont visibles. Il est probable que, si l'on prolongeait davantage l'exposition, les raies les plus fines deviendraient également visibles.

Les caractères distinctifs du spectre n° 3 paraissent être dus à la présence du carbone.

N° 1. — *Table des longueurs d'onde des raies principales du spectre de l'eau.*

3062	3095	3135	3171	3217,5
3068	3099	3139	3175	3223
3073	3102	3142,5	3180	3228
3074	3105	3145	3184	3232
3077,5	3111	3149,5	3189	3242,5
3080	3117	3152,5	3192,5	3252,5

3082	3122,5	3156	3198	3256
3085	3127	3159,5	3201	3262
3090	3130	3163	3207,5	3266
3094	3133	3167	3211	3276

N° 2. — *Longueurs d'onde d'autres raies du spectre.*

2869,5	2910	2947	2991	3031
2872,5	2913	2951	2994	3039
2876	2917,5	2955	2999	3042
2880	2922,5	2959	3002	3046
2883	2925,5	2966	3005	3051
2887,5	2929	2967,5	3010	3057,5
2892	2932,5	2970,5	3013	3246
2895	2935,5	2975,5	3017	3271
2897	2940	2981	3019,5	3429,5
2904				
2907,5	2943	2989	3029	3473

N° 3. — *Longueurs d'onde d'autres raies du spectre.*

3872	3890	4310

SUR LA CONSTITUTION DE LA MATIÈRE ;

Par M. William CROOKES.

On m'a bien souvent demandé de donner corps à l'opinion avancée par moi que la matière pouvait se présenter sous un quatrième état, l'état ultra-gazeux. J'ai donc cru utile pour moi de coordonner les faits et les raisons qui m'ont poussé à cette opinion, car il se trouve beaucoup d'hommes de science qui doutent encore qu'il ait été démontré que la matière pouvait exister au delà de l'état gazeux.

Expliquons d'abord ce qu'est la matière sous les trois états solide, liquide, gazeux.

1°. Les corps solides se composent de molécules discontinues, séparées les unes des autres par des interstices relativement grands, on peut même dire énormes, si on les compare au diamètre du noyau central que nous appelons *molécule*. Ces molécules, formées elles-mêmes d'atomes, sont régies par certaines lois (forces), entre autres l'attraction et le mouvement. L'attraction, quand elle s'exerce à des distances sensibles, s'appelle *gravitation*; elle prend le nom d'*adhésion* ou de *cohésion* lorsque ces distances sont moléculaires.

L'attraction apparaît comme étant indépendante d'une température absolue; elle s'accroît d'autant plus que la distance intermoléculaire diminue, et, s'il n'existait aucune force rétroactive (*counteracting*), il en résulterait un amas de molécules en contact permanent sans aucun mouvement moléculaire, état de choses au delà de notre conception, état qui entraînerait probablement, par voie de conséquence, à concevoir quelque chose qui, d'après nos idées actuelles, ne serait plus de la *matière*.

Cette force de cohésion est contre-balancée par les mouvements propres des molécules elles-mêmes, mouvements qui, variant en raison directe de la température, accroissent et diminuent leur extension suivant que la température s'élève ou s'abaisse. Les molécules des corps solides ne se déplacent pas d'un endroit à l'autre, mais elles conservent une adhésion et gardent une fixité de position dans leurs centres d'oscillation.

La matière, comme on le sait, possède une température absolue tellement élevée, que les mouvements des molécules sont grands comparativement à leur diamètre; car, pour que l'amplitude du parcours cesse, il faut que la masse soit en état de supporter une réduction de température de près de 300° C.

Il s'ensuit que l'état solide, que nous avons l'habitude de considérer comme l'état par excellence de la matière, n'est que l'effet produit sur nos sens par des mouvements des molécules simples sur elles-mêmes.

Les solides existent à tous les degrés de consistance, depuis le métal le plus dur, le cristal le plus élastique, jusqu'à la gelée la plus claire. Un solide parfait ne saurait avoir de la viscosité, c'est-à-dire qu'une ouverture pratiquée sur ce corps par un autre corps plus dur resterait toujours à l'état de solution de continuité.

Dans les corps solides, la cohésion varie selon un facteur inconnu que l'on appelle la *constitution chimique ;* aussi chaque espèce de matière solide exige-t-elle une élévation différente de température avant que les molécules oscillantes perdent leur position fixe par rapport les unes aux autres. Arrivés à ce point, mais variant dans les différents corps, en passant par toute une série de degrés de température, les solides deviennent liquides.

2° Dans les liquides, la force de cohésion est très réduite, et l'adhésion ou la fixité de position des centres d'oscillation des molécules est anéantie. Lorsque les liquides sont artificiellement chauffés, les mouvements intermoléculaires augmentent en proportion de l'élévation de température jusqu'à ce qu'enfin la cohésion soit brisée ; alors les molécules s'échappent dans l'espace avec une rapidité inouïe.

Les liquides possèdent la propriété de viscosité, c'est-à-dire qu'ils offrent une certaine résistance au passage des corps solides. Mais, malgré cela, ils ne peuvent toujours résister à cette opposition, quelle qu'en soit la faiblesse, si elle devient persistante. Les liquides varient en consistance, depuis la poix, dure, cassante et en apparence solide, jusqu'aux liquides les plus légers et les plus éthérés capables d'exister à une température déterminée.

C'est pourquoi l'état liquide doit son existence à des

mouvements intermoléculaires d'un caractère plus grand et plus tumultueux que ceux qui sont propres à l'état solide.

3° Dans les gaz, les molécules s'envolent dans toutes les directions imaginables, avec des collisions continuelles et des vitesses rapides et variant constamment, et l'espace libre qu'elles parcourent est suffisamment étendu pour qu'elles soient affranchies de la force de cohésion. Étant libres de circuler, les molécules exerçent une pression dans toutes les directions, et, si la gravitation n'existait pas, elles s'envoleraient dans l'espace. L'état gazeux se maintient tant que les chocs moléculaires continuent à être presque infinis en nombre et d'une irrégularité inconcevable.

L'état de gazéité, par conséquent, est un état qui dépend avant tout de collisions. Un espace donné contient des milliers et des milliers de molécules qui se meuvent rapidement dans toutes les directions, chaque molécule ayant des milliers de rencontres par seconde. Dans un tel cas, la distance moyenne des chocs des molécules entre elles est excessivement minime si on la compare aux dimensions du réceptacle qui les contient, et l'on peut observer les propriétés qui constituent l'état gazeux ordinaire de la matière, lequel dépend de collisions constantes.

Qu'est-ce donc que ces molécules? Prenons une molécule seule, isolée dans l'espace. Est-elle solide, liquide ou gazeuse ? Solide, elle ne peut pas l'être, parce que l'idée de solidité suppose certaines propriétés qui n'apparaissent pas dans la molécule isolée. En effet, une molécule isolée est une entité inconcevable, que nous cherchions, comme Newton, à la considérer comme un petit corps sphérique dur, ou avec Boscovitch et Faraday à la regarder comme un centre de force, ou avec sir William Thompson à l'accepter comme un atome tourbillonnant. Mais, si la molécule individuelle n'est pas solide, à plus forte raison elle ne

saurait être regardée comme liquide ou gazeuse, car, bien plus que l'état solide, ces états sont dus à des collisions intermoléculaires. Les molécules, simples par conséquent, doivent être classées à part dans un état distinct.

Le même raisonnement s'applique à deux ou à plusieurs molécules contiguës, pourvu que leurs mouvements soient arrêtés ou contrôlés, de telle sorte qu'aucun choc entre elles ne soit possible, et, en supposant même que cette agrégation de molécules simples, hors d'état de s'entre-choquer, soit transportée tout d'une pièce (en bloc) d'une partie de l'espace à une autre, le mouvement produit ne saurait leur assurer la propriété d'un gaz. Un vent moléculaire peut toujours être considéré comme des molécules simples, de même que la décharge d'une mitrailleuse consiste en projectiles isolés.

La matière, dans le quatrième état, est le résultat définitif de l'expansion gazeuse. Par suite d'une grande raréfaction, le parcours libre des molécules est rendu tellement long que les chocs dans un temps donné peuvent être négligés par rapport aux non-rencontres. Dans ce cas, la molécule moyenne peut obéir à ses propres mouvements et lois sans entrave, et, si la distance moyenne des chocs est comparable aux dimensions du contenant, les propriétés qui constituent la gazéité se réduisent au minimum ; la matière alors passe à l'état ultra-gazeux.

Mais le même état de choses se produirait si, par un moyen quelconque, nous pouvions prendre une certaine quantité de gaz, et par quelque force étrangère apporter dans les collisions désordonnées des molécules de la régularité, en les contraignant à prendre un mouvement rectiligne méthodique.

J'ai démontré que cela a lieu dans le phénomène qui cause les mouvements du radiomètre, et j'ai rendu ces mouvements visibles dans mes dernières recherches sur la *décharge négative dans les tubes à vide*. Dans un cas le

noir d'ivoire échauffé, dans un autre le pôle négatif électriquement excité donnent la force majeure qui change, entièrement ou en partie, en mouvement rectiligne les vibrations irrégulières en toutes directions, et je considère que les molécules présentent les conditions de matière radiante dès que les mouvements irréguliers qui constituent l'essence de l'état gazeux ont été remplacés par un mouvement rectiligne.

Entre le troisième et le quatrième état il n'existe pas de ligne nette de démarcation, pas plus qu'il n'en existe entre les solides et les liquides ou les états liquide et gazeux, et ils se confondent insensiblement l'un dans l'autre.

Dans le quatrième état, des propriétés de la matière qui existent même dans le troisième peuvent être montrées directement, tandis que dans l'état gazeux elles ne peuvent l'être qu'indirectement, par viscosité ou autrement.

Les lois ordinaires qui régissent les gaz sont une simplification des effets qui naissent des propriétés de la matière dans le quatrième état ; une telle simplification n'est possible que quand la distance moyenne des chocs des molécules est petite comparativement aux dimensions du contenant. Pour simplifier, nous ferons abstraction des molécules simples, et nous supposerons une matière continue, dont les propriétés fondamentales, telle que la pression variable selon la densité et ainsi de suite, sont déjà connues par l'expérience. Un gaz n'est rien autre chose qu'un assemblage de molécules regardé à un point de vue simplifié. Lorsque nous nous occupons de phénomènes dans lesquels nous sommes forcés de tenir compte des molécules individuelles, il ne faut plus considérer cet assemblage comme gaz.

Ces données nous amènent à une autre considération bien curieuse. La molécule, intangible, invisible, difficilement concevable, est la seule vraie matière, et ce que nous appelons *matière* n'est ni plus ni moins que l'effet

produit sur nos sens par le mouvement des molécules, ou, comme le dit John Stewart Mill, « une possibilité permanente de sensation ». Il n'y a pas plus de raison de considérer comme matière l'espace parcouru par des molécules en mouvement que de considérer comme du plomb l'air traversé par une balle de fusil. Ce point de vue une fois admis, il s'ensuit que la matière n'est qu'un mode de mouvement; à la température du zéro absolu, tout mouvement intermoléculaire disparaîtrait, et, bien qu'il resterait encore *un je ne sais quoi* qui conserverait encore des propriétés d'inertie et de poids, la matière, telle que nous la connaissons, cesserait d'exister.

SUR LES CHALEURS DE COMBUSTION DE QUELQUES ALCOOLS DE LA SÉRIE ALLYLIQUE ET DES ALDÉHYDES QUI LEUR SONT ISOMÈRES;

Par M. W. LOUGUININE.

J'ai pu, grâce à l'obligeance de M. Menschutkine, qui a mis à ma disposition le reste des substances préparées pour ses expériences sur l'éthérification étendue aux homologues supérieurs des alcools de la série allylique, continuer les recherches thermochimiques que j'ai entreprises il y a quelque temps sur les membres inférieurs de cette série.

J'ai déterminé les chaleurs de combustion de :

1° L'allyldiméthylcarbinol de M. Zaitzeff,

$$\left.\begin{matrix}(C^3H^5)\\(CH^3)^2\end{matrix}\right\rangle COH = C^6H^{12}O,$$

calculée suivant l'équation

$$C^6H^{12}O \text{ liquide} + 17\,O \text{ gaz} = 6\,H^2O \text{ liquide}.$$

L'expérience a donné pour 1^{gr} de substance brûlée

$$\begin{array}{r} \text{cal} \\ 9134,64 \\ 9130,24 \\ 9156,05 \\ \hline \text{Moyenne} = 9140,31 \end{array}$$

et pour 1^{mol} en grammes $9140^{cal},31$.

2° L'allyldipropylcarbinol

$$\left.\begin{array}{l}(C^3H^5)\\(C^3H^7)^2\end{array}\right\rangle COH = C^{10}H^{20}O,$$

calculé suivant l'équation

$$C^{10}H^{20}O \text{ liquide} + 29\,O \text{ gaz} = 10\,CO^2 \text{ gaz} + 10\,H^2O \text{ liquide}.$$

L'expérience a donné pour 1^{gr} de substance brûlée

$$\begin{array}{r} \text{cal} \\ 9996,86 \\ 9918,68 \\ 9890,79 \\ \hline \text{Moyenne} = 9935,44 \end{array}$$

et pour 1^{mol} en grammes $15449^{cal},39$.

Les nombres ainsi obtenus, joints à ceux que j'ai donnés dans une Communication précédente (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XCI, p. 297), permettent d'établir d'une manière assez complète les chaleurs de combustion des alcools de la série allylique. En comparant les nombres obtenus, on trouve pour chaque CH^2 ajouté à l'alcool allylique une augmentation de 157478^{cal} dans les chaleurs de combustion. Ce nombre, assez voisin de ceux trouvés pour d'autres séries homologues, nous permet de déterminer les chaleurs de combustion de toute la série des alcools allyliques, en supposant que les alcools isomères ont des chaleurs de combustion identiques ou du moins rapprochées.

Nous trouvons ainsi :

	Calcul.	Expérience.
	cal	ca
Pour C^3H^6O..........	442650	»
» C^4H^8O..........	600128	»
» $C^5H^{10}O$.........	757606	753214
» $C^6H^{12}O$.........	915084	914031
» $C^7H^{13}O$.........	1072562	»
» $C^8H^{16}O$.........	1230040	»
» $C^9H^{18}O$.........	1387518	»
» $C^{10}H^{20}O$........	15449901	54499

3° Il était intéressant de déterminer la chaleur de combustion du *menthol*, isomère solide de l'allyldipropylcarbinol. Malheureusement la combustion de cette substance est assez difficile à exécuter d'une manière exacte. Malgré son point d'ébullition élevé, le menthol se volatilise facilement lors de sa combustion, et ses vapeurs très lourdes sont entraînées par le courant d'oxygène dans les appareils d'absorption, ce qui naturellement rend les déterminations peu exactes. Après bien des tâtonnements je suis parvenu, en réglant le courant d'oxygène et la grandeur de la mèche d'amiante, à des résultats satisfaisants, c'est-à-dire à des expériences dans lesquelles les poids de substance comburée, déterminés par la perte de poids de la lampe et par CO^2 absorbé, concordent à 1 pour 100 près.

Un procédé que je me permets de recommander lors de la combustion de substances solides consiste à joindre à la mèche d'amiante quelques fils de platine qui, lors de la combustion, transmettent la chaleur à la substance dont la lampe est remplie et contribuent à en maintenir une partie à l'état fondu.

Ces expériences ont donné, pour

$$C^{10}H^{20}O \text{ solide} + 29\,O \text{ gazeux} = 10\,CO^2 \text{ gaz} + 10\,H^2O \text{ liquide},$$

les quantités de chaleur dégagées pour 1gr de substance brûlée

$$\begin{array}{r} \text{cal} \\ 9696,39 \\ 9637,70 \\ 9676,66 \\ 9685,65 \\ \hline \text{Moyenne} = 9674,1 \end{array}$$

et pour 1mol en grammes 1509cal,160.

Pour pouvoir comparer ce nombre à la chaleur de combustion de l'allyldipropylcarbinol liquide, il faudrait y joindre la chaleur de fusion du menthol. Je ne disposais pas des appareils nécessaires pour faire cette détermination, à laquelle je compte revenir plus tard. La chaleur de combustion du menthol solide diffère d'à peu près 3 pour 100 de celle trouvée pour l'allyldipropylcarbinol. Cette différence, qui n'est pas considérable, sans rien démontrer d'une manière concluante sur la constitution du menthol, n'est du moins pas en contradiction avec d'autres démonstrations qui font ranger le menthol dans la série des alcools allyliques.

4° J'ai déterminé également la chaleur de combustion du diallylméthylcarbinol, alcool à quatre affinités non saturées, dans l'espoir de pouvoir plus tard étudier d'autres alcools de cette série. Cette substance est difficile à comburer; il reste dans la lampe une trace de matière résineuse; néanmoins les poids de substance brûlée, déterminés par la perte de poids de la lampe et par CO^2 absorbé, concordaient à $\frac{1}{2}$ pour 100 près. Les quantités de chaleur, calculées d'après l'équation

$$\left.\begin{array}{l}(CH^3)^2 \\ (C^3H^5)\end{array}\right\rangle COH = C^8H^{14}O \text{ liquide} + 22\,O \text{ gaz}$$
$$= 8\,CO^2 \text{ gaz} + 7\,H^2O \text{ liquide}$$

ont été, pour 1^{gr} de substance,

$$\begin{array}{rr} & {}^{cal} \\ & 9502,97 \\ & 9567,33 \\ \hline \text{Moyenne} = & 9535,15 \end{array}$$

et pour 1^{mol} en grammes 1201429^{cal}, nombre différent de celui qui correspond à l'alcool $C^8H^{16}O$ de la série allylique de 28611^{cal} en moins.

5° J'ai déterminé la chaleur de combustion de l'aldéhyde valérique, isomère avec l'éthylvinylcarbinol. Cet aldéhyde a été préparé avec l'alcool de fermentation. La quantité de chaleur, calculée suivant l'équation

$$\begin{matrix}(CH^3)\diagdown \\ (CH^3)\diagup\end{matrix} CH - CH^2 - \underset{\overset{\|}{O}}{C} - H$$

$$= C^5H^{10}O \text{ liquide} + 14\,O \text{ gaz} = 5\,CO^2 \text{ gaz} + 5\,H^2O \text{ liquide},$$

a été trouvée, pour 1^{gr} de substance brûlée,

$$\begin{array}{rr} & {}^{cal} \\ & 8646,47 \\ & 8622,49 \\ & 8629,22 \\ \hline \text{Moyenne} = & 8629,73 \end{array}$$

et pour 1^{mol} en grammes 742157^{cal}, nombre inférieur de 11057^{cal} à celui trouvé pour l'éthylvinylcarbinol isomère.

On observe une différence presque identique entre les chaleurs de combustion de l'alcool $C^7H^{14}O$ (nombre tiré de la Table donnée plus haut) et de l'œnanthol (9966^{cal}); pour les homologues inférieurs, les différences sont encore plus accentuées. D'après M. Berthelot, la chaleur de combustion de l'aldéhyde orthopropylique serait égale à

$419\,400^{cal}$, nombre différent de celui que j'ai trouvé pour l'alcool allylique de 23250^{cal}. Ces différences dans les chaleurs de combustion indiquent qu'il y a plus de chaleur dégagée dans la formation des aldéhydes que dans celle des alcools allyliques qui leur sont isomères.

Dans ce cas encore, à la différence de fonction chimique des substances isomères comparées correspond une différence dans leur chaleur de combustion. La chaleur de combustion de l'aldéhyde valérique donnée plus haut se rapproche beaucoup de celle que l'on obtiendrait en diminuant la chaleur de combustion de l'alcool correspondant de 54000^{cal}, comme M. Berthelot l'a indiqué pour l'aldéhyde propylique; on obtient ainsi 739923^{cal} au lieu de $742\,157^{cal}$ trouvées directement.

La différence entre les chaleurs de combustion de l'œnanthol et de l'aldéhyde valérique est égale à 320439^{cal}, ce qui donne pour chaque CH^2 de cette série d'homologues $160\,229^{cal}$, nombre fort voisin de celui qui a été trouvé pour d'autres séries d'homologues.

RECHERCHES SUR L'INOSINE;

PAR MM. TANRET ET VILLIERS.

---

1. L'inosine, sucre cristallisable et isomérique avec le glucose, a été trouvée d'abord par Scherer et par Cloetta dans les organes des animaux. Vohl et M. Marmé ont retrouvé dans les haricots verts et dans un grand nombre de végétaux un principe sucré, désigné sous le nom de *phaséomannite* et présentant la composition et les propriétés de l'inosine. Mais les sucres retirés des matières animales n'ont pas été identifiés d'une manière rigoureuse avec ceux retirés des végétaux.

C'est ce qui nous a engagés, M. Tanret et moi, à en faire une étude plus approfondie, à la suite de la découverte que nous avons faite de la matière sucrée contenue dans les feuilles de noyer.

Nous allons donner d'abord la préparation de cette dernière, puis nous examinerons sa composition, sa forme cristalline, sa densité, sa solubilité, et la réaction de la liqueur de Fehling et de l'acide azotique, comparativement avec l'inosine retirée de la viande, des haricots verts et des feuilles de frêne.

2. *Préparation.* — Les feuilles, grossièrement pulvérisées, puis humectées avec les deux tiers de leur poids d'un lait de chaux très clair, sont, après quelques heures, tassées dans des allonges et lixiviées à l'eau froide, de manière à recueillir 3 parties de liquide, que l'on traite par un excès d'acétate de plomb cristallisé. On filtre, puis on ajoute de l'ammoniaque, tant qu'il se forme un précipité; ce précipité est recueilli et traité par un léger excès d'acide sulfurique étendu; après avoir séparé le sulfate de plomb, on neutralise l'acide sulfurique par la baryte, et l'on évapore enfin la liqueur filtrée jusqu'à consistance fortement sirupeuse. On la verse alors dans douze à quinze fois son poids d'alcool à 95°; il se forme un précipité visqueux que l'on reprend par l'eau; cette dernière solution, évaporée à consistance mielleuse, abandonne au bout de quelques jours de petits cristaux qu'on sépare facilement de la masse visqueuse par plusieurs lavages avec de l'alcool à 50°. Deux ou trois cristallisations avec du noir animal donnent un corps parfaitement blanc et très bien cristallisé.

Le rendement maximum paraît être obtenu avec les feuilles récoltées vers la fin d'août [1]. 1^{kg} de feuilles

---

[1] C'est par erreur que, dans une première Note (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. LXXXIV, p. 393), nous avons indiqué que les feuilles ont été récoltées au mois de septembre; c'est à la fin d'août.

sèches récoltées vers cette époque nous a donné 3gr de sucre bien cristallisé.

3. *Composition.* — Ces cristaux contiennent de l'eau de cristallisation. Ils s'effleurissent au contact de l'air. L'efflorescence, qui met un certain temps à se produire, se fait rapidement une fois qu'elle est commencée. Ils se dessèchent très rapidement vers 100°. Leur composition est représentée par la formule

$$C^{12}H^{12}O^{12} + 2H^2O^2.$$

Ils perdent en effet à l'étuve 16,75 pour 100 de leur poids. La proportion d'eau indiquée par cette formule est 16,85.

L'analyse centésimale a donné les résultats suivants, rapportés au corps anhydre :

		Calculé $C^{12}H^{12}O^{12}$ d'après la formule.
C	40,22	40,00
H	6,52	6,66

Cette composition est la même pour tous les sucres précédents.

4. *Forme cristalline.* — Cette matière sucrée cristallise en beaux prismes clinorhombiques, parfois réunis en groupes radiés. Ces prismes présentent les faces p, m et g^1. Les angles a sont en général modifiés par les faces a^1 et $b^1 b^{\frac{1}{3}} h^{\frac{1}{4}}$. Ils sont très aplatis suivant la face g^1 et se clivent très facilement dans cette direction.

Voici les diverses mesures que nous avons faites sur le sucre des feuilles de noyer, ainsi que sur celui des haricots verts et sur l'inosine musculaire. Nous y joindrons les angles calculés d'après les mesures que M. Zépharovich a faites sur le sucre retiré par M. Gintl des feuilles de frêne, et qui ont été publiées par M. Groth en 1878.

	Sucre des feuilles de noyer.	Sucre des feuilles de frêne.	Sucre des haricots verts.	Inosine musculaire.
$m:m$	89° ′	89°.24′	89° ′	88°.50′
$m:g^1$	135.30	»	135.30	135
$p:m$	105	105. 2	104.50	»
$a^1:p$	109.57	109.26	109.10	»
$a^1:m$	121.34	121. 1	121	121.20
$b^1 b^{\frac{1}{3}} h^{\frac{1}{4}}:g^1$.	110.14	110.20	»	109.40
$b^1 b^{\frac{1}{3}} h^{\frac{1}{4}}:p$. .	134.30	134	»	»

Voici les rapports des axes qui résultent des deux premières déterminations :

	Sucre des feuilles de frêne.	Sucre des feuilles de noyer.
Rapport des axes $a:b:c$. . .	1,0872 : 1 : 1,5602	1,0950 : 1 : 1,5500
Angle des axes a et c.	111°39′	111°40′

Cette comparaison identifie le sucre de noyer avec les divers sucres ci-dessus.

5. *Densité.* — Ces diverses déterminations sur la forme cristalline de l'inosine s'écartent notablement des premiers résultats indiqués pour ce corps. Une différence plus importante semblerait résulter du nombre qui représente sa densité. En effet, la densité de l'inosine musculaire, d'après Cloetta, serait égale à 1,154. Avec des cristaux d'inosine hydratée retirée des feuilles de noyer, nous l'avons trouvée égale à 1,524 à la température de 15°. Quant à l'inosine des haricots verts et des muscles, nous avons trouvé des chiffres presque identiques. Enfin, nous avons obtenu 1,752 pour la densité de l'inosine anhydre. Il y a donc eu probablement une erreur dans la détermination de Cloetta, erreur provenant soit de l'expérience, soit d'une faute d'impression.

6. *Solubilité.* — L'inosine hydratée se dissoudrait dans six fois son poids d'eau à 19° d'après Vohl et dans six fois

et demi à 24° d'après Cloetta. Ces chiffres sont trop forts, à cause de la sursaturation facile des solutions d'inosine. En effet, nous avons déterminé la solubilité de l'inosine des feuilles de noyer, la température étant de 12°. Pour éviter d'avoir affaire à une solution sursaturée, nous avons mis un excès d'inosine en poudre en contact avec l'eau pendant seize heures, en agitant fréquemment. Une partie de la solution, évaporée jusqu'à cessation de perte de poids, nous a donné le poids de l'inosine anhydre. Or ce poids correspondait presque exactement à 1 partie d'inosine hydratée pour 10 d'eau. Après douze heures de contact, nous avions obtenu le même résultat. Comme contrôle, nous avons dissous à chaud 1 partie d'inosine dans 9 parties d'eau : la solution, mise à l'abri de l'évaporation, n'a pas tardé à cristalliser.

7. *Action de l'inosine sur la liqueur de Fehling.* — Si l'on chauffe l'inosine avec la liqueur de Fehling, on obtient, d'après Cloetta, un précipité vert, et la liqueur surnageante, bleue, verdit par la chaleur. Selon Vohl, cette réaction ne serait pas caractéristique et serait due à des impuretés.

Nous avons voulu élucider ce point, et voici les résultats auxquels nous sommes arrivés, en nous servant d'inosine parfaitement pure. Si l'on chauffe une solution d'inosine avec une petite quantité du réactif cuprique, et qu'on la fasse même bouillir quelques instants, la liqueur reste limpide et verdit ; en refroidissant *à l'air,* elle redevient bleue. Si l'on prolonge l'ébullition, le précipité vert de Cloetta se forme, et, si l'inosine est en excès, la liqueur surnageante est *entièrement décolorée ;* en laissant la liqueur se refroidir à l'air, on voit peu à peu le précipité se dissoudre en partie et la liqueur se recolorer. Enfin, si la liqueur qui tient le précipité vert en suspension est maintenue très longtemps en ébullition, ce dernier se change peu à peu en oxydule rouge. La transformation

est plus rapide si l'on ajoute une nouvelle quantité du réactif cupropotassique, car *le précipité vert ne se forme qu'en présence de la liqueur cuprique très étendue* et quand cette dernière est peu étendue, mais, l'ébullition prolongée, il ne se forme qu'un précipité rouge.

En résumé, la liqueur de Fehling est réduite par l'inosine, quoique très lentement et dans des circonstances particulières. La connaissance de ces résultats peut ne pas être sans importance dans le dosage des urines de diabétiques, contenant de l'inosine en même temps que du glucose.

8. *Action de l'acide nitrique.* — Voici enfin quelques résultats nouveaux, relatifs à l'action de l'acide nitrique sur l'inosine. Si on la dissout dans l'acide monohydraté et qu'on précipite par l'acide sulfurique, on obtient, comme on sait, de la nitro-inosine cristallisable; mais, si l'on chauffe la solution d'inosine, soit dans l'acide fumant, soit dans l'acide ordinaire, l'attaque se fait avec un abondant dégagement de vapeurs nitreuses. Or, à aucun moment de la réaction, nous n'avons obtenu d'acide mucique ni d'*acide oxalique*. Si l'on pousse l'évaporation à siccité au bain-marie, en ayant soin d'agiter la masse pâteuse vers la fin de l'opération, on obtient un résidu blanc hygrométrique, répandant une forte odeur nitreuse. Il pèse le même poids que l'inosine anhydre employée. Traité par l'eau, il s'y dissout rapidement avec dégagement de gaz. Le volume gazeux dégagé du produit du traitement de 1^{gr} d'inosine anhydre par 8^{gr} d'acide monohydraté a été de 22^{cc}, formés de bioxyde d'azote, d'azote et d'acide carbonique. On peut s'assurer que ces gaz ne sont pas simplement emprisonnés dans la matière et qu'ils proviennent réellement de la décomposition du produit par l'eau. On peut, en effet, laver ce dernier à l'alcool et le sécher à 100°, sans qu'il perde la propriété d'être décomposé par l'eau avec dégagement gazeux. Cette décomposition produite par l'eau explique l'odeur nitreuse qu'il répand à l'air.

La réaction de ce corps est très acide. Nous n'avons pu l'obtenir cristallisé. Si l'on chauffe sa solution aqueuse, elle brunit pour se décolorer ensuite en refroidissant. Le phénomène n'a pas lieu si on l'acidule avec un acide puissant. L'ammoniaque la colore fortement en jaune, et cette coloration n'est détruite que lentement par les acides organiques; encore doivent-ils être employés en grand excès. Les acides minéraux la font disparaître immédiatement, ce qui indique que l'acide qui constitue ce corps est un acide assez fort, puisqu'il se laisse si difficilement déplacer par les acides citrique, tartrique, acétique, etc. Avec tous les métaux il donne des sels dont la coloration, le plus souvent très intense, est aussi très variée et qui sont les uns solubles, les autres insolubles. Nous citerons, parmi ceux dont la couleur rouge est le plus remarquable, les sels à base de chaux, de baryte, de zinc et de mercure. C'est grâce à la connaissance de ces sels colorés qu'on peut expliquer la réaction empirique qui a été indiquée par Scherer pour caractériser l'inosine : en évaporant sur une lame de platine le mélange avec de l'acide azotique, humectant le résidu avec de l'ammoniaque et un peu de chlorure de calcium et évaporant de nouveau, on voit se produire une belle coloration rose.

Cette réaction, qui permet de mettre en évidence des traces d'inosine, est plus sensible lorsqu'on la produit dans une capsule de porcelaine. Il suffit, pour l'obtenir, de chauffer avec de l'acide azotique la substance qui contient l'inosine, d'évaporer presque à sec avec précaution, de retraiter une seconde fois par l'acide azotique, si le résidu est considérable, d'évaporer encore et d'ajouter enfin sur le résidu une goutte d'une solution étendue de chlorure de calcium. En évaporant une dernière fois, on voit apparaître la coloration rouge, plus nettement qu'après l'addition d'ammoniaque.

Le sel de baryte s'obtient en versant de l'eau de baryte

dans la solution de cet acide; c'est un précipité d'un beau rouge pourpre, avec reflets verdâtres s'il a été formé en solution acide ou neutre; il est rouge brun s'il a été formé en solution alcaline; dans ce cas, sa composition doit être différente et correspondre à un sel basique; c'est ainsi qu'on l'obtient en versant la solution acide dans l'eau de baryte.

Nous n'avons pas encore eu de matière première en assez grande quantité pour faire des analyses concordantes de ces composés, dont l'étude présenterait probablement un intérêt considérable.

9. *De la proportion des sucres contenus dans les feuilles de noyer à diverses époques.* — Nous avons enfin dosé à des époques successives les sucres contenus dans les feuilles de noyer. Les dosages ont été effectués sur 1^{kg} de feuilles fraîches. Pour doser l'inosine, nous avons employé le procédé d'extraction que nous avons décrit. Les autres sucres ont été dosés soit par fermentation, soit par la liqueur de Fehling, en ayant soin, dans ce dernier cas, de précipiter la plus grande partie des matières étrangères par le sous-acétate de plomb.

Nous avons ainsi constaté que, du commencement à la fin de la végétation, les feuilles contiennent du sucre réducteur, et que celui-ci varie dans des limites assez restreintes, soit 20 à 30 pour 1000; que le saccharose disparaît lors de la chute des feuilles, après avoir atteint un maximum de 13 pour 1000 au commencement de juillet; ce fait de la disparition du saccharose a déjà été signalé bien des fois dans les végétaux. Enfin l'inosine ne se trouve ni dans les feuilles très jeunes ni dans les feuilles très âgées. La proportion maximum existe vers la fin d'août, et correspond à une proportion d'au moins 3^{gr} pour 1^{kg} de feuilles sèches. Nous avons trouvé 1^{gr} au mois de juin.

Nous n'avons pas trouvé d'inosine dans les noix.

10. Le résultat le plus important qui ressorte de ce travail

est l'identité des diverses inosines contenues dans la chair musculaire et dans des végétaux divers. Il semble que la production de l'inosine soit un de ces phénomènes de la vie, communs aux animaux et aux végétaux, que Cl. Bernard a si bien mis en évidence dans ses Leçons; et, chose curieuse, chaque fois que l'inosine a été constatée, elle s'est montrée accompagnée d'un sucre réducteur. Elle est accompagnée par du glucose dans l'urine des inosuriques, et dans son extraction des haricots verts et des feuilles de noyer, nous l'avons toujours trouvée cristallisant au milieu d'une matière sucrée fermentescible et réduisant la liqueur de Fehling.

DE LA PRODUCTION DU SON PAR L'ÉNERGIE RADIANTE;

PAR M. A. GRAHAM BELL [1].

Au mois d'août dernier, dans un Mémoire lu à l'Association américaine pour l'avancement des Sciences, j'ai décrit certaines expériences que j'ai faites avec M. Sumner Tainter, et qui nous ont conduits à construire un *photophone,* appareil pour la production du son par la lumière [2]; aujourd'hui je me propose d'indiquer les progrès que nous avons faits dans la connaissance des phénomènes photophoniques depuis la publication de notre premier travail.

---

(1) Mémoire lu à l'Académie nationale des Arts et des Sciences.

(2) *Voir* les *Proceedings of american Association for the advancement of Science,* 27 août 1800; l'*Amcrican Journal of Science,* vol. XX, p. 305; le *Journal of the american electrical Society,* vol. III, p. 3; le *Journal of the Society of telegraph engineers and electricians,* vol. IX, p. 404; les *Annales de Chimie et de Physique,* vol. XXI.

Dans le Mémoire lu à Boston, nous avons annoncé que des disques minces d'un très grand nombre de substances *émettent des sons* lorsqu'on les soumet à l'action d'un rayon de lumière solaire à intermittences rapides. Le grand nombre des substances soumises à l'expérience m'a fait penser que le pouvoir d'émettre des sons dans de telles conditions devait être une propriété générale de la matière.

Jusqu'alors nous n'avions pu réussir à obtenir des sons perceptibles en opérant sur des masses de substances qui devenaient sonores quand nous les employions à l'état de diaphragmes minces; mais nous nous étions expliqué cet échec en admettant que le mouvement moléculaire déterminé par la lumière était surtout une action exercée à la surface, et que dans les conditions de nos expériences les vibrations devaient traverser la masse entière pour venir agir sur l'oreille. Nous avons donc supposé que, si nous pouvions amener jusqu'à l'oreille de l'air qui fût directement en contact avec la surface éclairée, nous obtiendrions des sons plus énergiques, qui prouveraient que les masses un peu considérables sont aussi sonores que les diaphragmes minces. Les premières expériences faites pour vérifier cette hypothèse semblèrent nous donner raison. En concentrant un rayon de lumière solaire à l'une des extrémités d'un tube ouvert et en mettant l'oreille à l'autre extrémité nous avons pu, lors de l'interruption du rayon lumineux, percevoir un son musical, dont la hauteur dépendait de la fréquence des intermittences et dont la force variait avec la nature de la substance du tube.

Forcé de partir pour l'Europe, je dus alors interrompre ces expériences. A Paris, j'eus l'idée de les reprendre sous une forme nouvelle, qui devait me permettre d'étudier les sons produits par les masses matérielles, et aussi de vérifier le principe général de la *sonorité de la matière*

soumise à l'action d'un rayon de lumière intermittent. Pour y arriver, il fallait que la substance mise en expérience fût placée dans l'intérieur d'un vase transparent, en verre par exemple, perméable à la lumière, mais arrêtant sensiblement le son. Ainsi la lumière pourrait pénétrer dans le vase, tandis que le son produit par les vibrations de la substance ne pourrait s'en échapper. Pour le percevoir, on mettrait l'oreille en communication avec l'intérieur du vase au moyen d'un tube acoustique.

Je fis à Paris quelques expériences préliminaires, et j'obtins des résultats si encourageants, que je les communiquai à l'Académie des Sciences par une Note que M. Antoine Bréguet voulut bien se charger de présenter en mon nom le 11 octobre 1880 ([1]). Bientôt après j'écrivis à M. Tainter pour lui demander de poursuivre ces recherches en Amérique, parce que les circonstances ne me permettaient pas de le faire moi-même en Europe. Comme ces expériences semblent avoir servi de point de départ à toute une série de recherches indépendantes d'une très grande importance, qui ont été faites simultanément en Amérique par M. Tainter, et en Europe par M. Mercadier ([2]), M. Tyndall ([3]), M. W.-E. Röntgen ([4]) et M. W.-H. Preece ([5]), je me permets de citer le passage de ma Lettre à M. Tainter relatif aux expériences en question :

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences* t. XCI, p. 595.

([2]) *Notes sur la radiophonie* (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* 6 et 13 décembre 1880, 21 et 28 février 1881). *Voir* aussi le *Journal de Physique,* t. X, p. 53.

([3]) *Action d'un rayon intermittent de chaleur rayonnante sur les gaz* (*Proc. Royal Society,* 13 janvier 1881, vol. XXI, p. 307).

([4]) *Sur les sons que détermine l'éclairage intermittent d'un gaz. Voir* les *Annalen der Phys. und Chemie,* janvier 1881, n° 1, p. 155.

([5]) *De la conversion de la force de rayonnement en vibrations sonores* (*Proc. royal Society,* 10 mars 1881, vol. XXXI, p. 506).

« Hôtel Métropolitain, rue Cambon, Paris,
2 novembre 1880.

» Mon cher monsieur Tainter,

» .... J'ai songé à une méthode pour obtenir des sons par l'action d'un rayon de lumière intermittent sur les substances auxquelles il est impossible de donner la forme de diaphragmes minces ou de tubes; cette méthode est tout particulièrement propre à vérifier la généralité du phénomène que nous avons découvert, car elle peut s'appliquer aux solides, aux liquides et aux gaz.

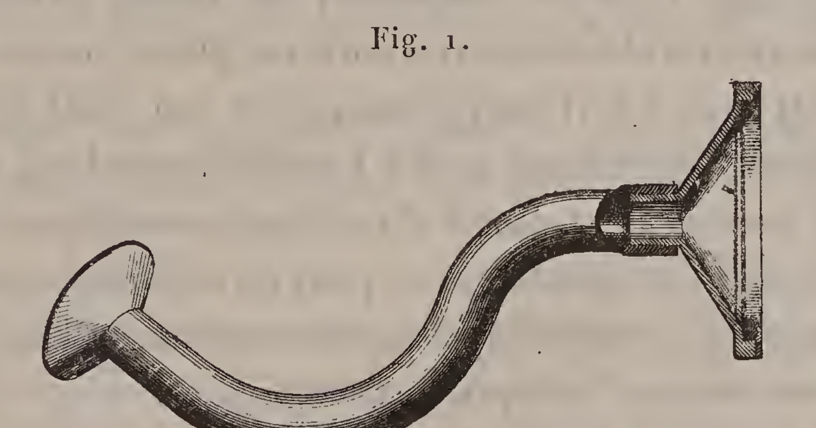
» Mettez dans une éprouvette de verre la substance que vous voulez soumettre à l'expérience, et adaptez à l'ouverture de cette éprouvette un tube de caoutchouc qui portera le son jusqu'à l'oreille; concentrez alors le rayon intermittent sur la substance placée dans l'éprouvette. J'ai appliqué cette méthode à un grand nombre de corps, et toujours avec succès; bien qu'il soit très difficile d'avoir un rayon de Soleil ici, et que, même lorsque le Soleil se montre, l'intensité de sa lumière ne puisse se comparer à celle que nous avons à Washington. Des cristaux de bichromate de potasse et de sulfate de cuivre et la fumée de tabac m'ont donné de très beaux effets. Un cigare entier, mis dans l'éprouvette, a produit un son très marqué. L'eau pure ne m'a pas donné de résultat; mais, en la mélangeant d'un peu d'encre, j'ai obtenu un son faible. Je vous conseille de répéter ces expériences et de les étendre encore.... »

Lors de mon retour à Washington, le 7 janvier, M. Tainter me communiqua les résultats des expériences qu'il avait faites dans mon laboratoire pendant que j'étais en Europe. Il avait d'abord étudié les propriétés d'un grand nombre de corps enfermés dans des éprouvettes, au seul point de vue de l'intensité des sons. Il arriva ainsi à constater que la ouate, la laine, la soie et les substances fibreuses en général donnent des sons bien plus intenses que les corps durs et rigides, comme les cristaux, ou les

diaphragmes, tels que ceux que nous avions pris d'abord.

Pour mieux étudier les effets obtenus, M. Tainter disposa les corps sur lesquels il voulait opérer dans une cavité de forme conique pratiquée dans une masse de cuivre et fermée par une glace plane. Un tube de cuivre aboutissant à cette cavité la faisait communiquer avec le tube acoustique. En opérant sur de la laine ou quelque autre matière fibreuse, il obtenait, avec cette disposition, des sons bien plus intenses qu'avec une éprouvette. La *fig.* 1 représente ce récipient de cuivre.

Fig. 1.



M. Tainter compara ensuite des fibres de laine et de soie de différentes couleurs, et ne tarda pas à reconnaître que les nuances les plus foncées donnent les résultats les plus marqués. La laine noire surtout lui donna un son très intense.

Comme la ouate blanche s'était montrée égale, sinon supérieure, à toutes les autres matières fibreuses blanches qu'il avait essayées jusque-là, il songea naturellement à la comparer à la ouate de couleur; mais, n'en n'ayant pas sous la main, il eut recours au noir de fumée pour teindre la ouate blanche. Le son se trouva tellement renforcé, que M. Tainter voulut opérer sur le noir de fumée seul. Il mit donc dans une éprouvette une petite cuillerée de noir de fumée, qu'il soumit à l'action d'un rayon solaire intermittent : il obtint ainsi un son bien plus intense

qu'aucun de ceux qu'il avait obtenus jusqu'alors. Il enfuma une glace et l'exposa au rayon intermittent, de manière que la face noircie fût tournée vers le Soleil. Le son produit fut assez intense pour être entendu, lorsqu'on prêtait l'oreille, de toutes les parties du laboratoire. Si l'autre face était tournée vers le Soleil, le son devenait notablement plus faible. M. Tainter répéta toutes ces expériences devant moi dès que je fus de retour à Washington, afin de m'en faire vérifier les résultats.

En enfumant l'intérieur de la cavité conique que représente la *fig.* 1, et en l'exposant au rayon intermittent, avec son couvercle de verre remis en place, nous obtînmes des effets tout à fait surprenants. Le son était si intense, qu'il faisait réellement mal à l'oreille quand on appuyait celle-ci contre l'extrémité du cornet acoustique. Mais les sons devenaient sensiblement plus forts lorsque nous mettions une toile métallique enfumée dans l'intérieur du récipient, comme le représente la *fig.* 1.

Nous lançâmes le rayon intermittent dans un résonnateur que nous avions exposé à la fumée d'une lampe, et alors nous pûmes observer de curieuses alternances de son et de silence. Nous faisions d'abord tourner le disque interrupteur avec une très grande vitesse, puis nous le laissions peu à peu revenir au repos. On entendait d'abord un son musical très faible, dont la hauteur diminuait peu à peu à mesure que les interruptions se ralentissaient. Quant à l'intensité du son produit, elle varia d'une manière très remarquable. A chaque instant il se produisait des renforcements secondaires, qui devinrent de plus en plus marqués à mesure que nous approchions de la hauteur normale du résonnateur. Lorsqu'enfin la fréquence des interruptions se trouva égale à celle des vibrations de la note fondamentale du résonnateur, le son devint si intense, que plusieurs centaines de personnes auraient pu l'entendre à la fois.

Ces effets du noir de fumée m'ont semblé d'autant plus extraordinaires, que je me souviens parfaitement d'avoir fait, pendant l'été de 1880, sur des diaphragmes enfumés, des expériences qui n'avaient donné aucun accroissement d'intensité de ce genre. Ainsi l'examen des carnets de nos expériences photophoniques antérieures nous a fait trouver au Volume VII, page 57, la note qui suit :

Expérience V. — Diaphragme de mica recouvert de noir de fumée du côté exposé à la lumière.

Résultats. — Son distinct, peu différent de celui que donne le diaphragme sans noir de fumée. — A. G. B., 18 juillet 1880.

J'ai vérifié cette expérience; mais je trouve le son un peu plus fort avec le noir de fumée que sans. — S. T., 18 juillet 1880.

En répétant cette ancienne expérience, nous sommes arrivés à un résultat identique à celui que nous venons d'indiquer : la couche de noir de fumée mise sur le mica ne nous a donné qu'un accroissement d'intensité douteux ou en tout cas très faible. Dans cette expérience, nous avons constaté l'effet produit, tantôt en mettant le diaphragme de mica contre l'oreille, tantôt à l'aide d'un cornet acoustique dont une extrémité était fermée par le diaphragme. Le son s'entendait mieux à l'air libre, en mettant l'oreille aussi près de la surface noircie qu'il était possible de le faire sans intercepter le rayon lumineux.

A l'époque où j'ai lu mon Mémoire à l'Association américaine, il m'avait été impossible de savoir si les corps rendus sonores par l'action directe du rayon solaire intermittent pouvaient reproduire les sons de la parole articulée sous l'action du rayon ondulatoire parti de notre transmetteur photophonique. On comprendra sans peine la difficulté qui m'avait arrêté, si l'on considère que les sons émis par les diaphragmes minces et les tubes étaient

si faibles que les corps sous cette forme ne pouvaient donner de sons perceptibles à une grande distance du transmetteur; d'un autre côté, à une faible distance on ne pouvait non plus juger des effets produits par le transmetteur articulé, parce que la voix s'entendait directement à travers l'air. Mais les sons très intenses que donne le noir de fumée nous ont permis de démontrer que ce corps peut, dans le photophone articulant, être substitué au récepteur électrique dont nous nous étions d'abord servi.

La *fig.* 2 représente l'expérience relative à ce point. Le diaphragme du transmetteur A et le récepteur B ont tous deux $0^{m},05$ de diamètre; la distance de l'un à l'autre est de 40^{m}, c'est-à-dire de huit cents fois le diamètre du diaphragme transmetteur. Il nous a été impossible d'opérer à de plus grandes distances sans héliostat, à cause de la difficulté de maintenir la lumière dirigée d'une manière constante vers le récepteur. Des mots et des phrases prononcés dans le transmetteur à voix basse ont été reproduits d'une manière intelligible par le récepteur de noir de fumée.

La *fig.* 3 représente un moyen d'interrompre un rayon solaire pour obtenir des effets à distance sans le secours d'une lentille. Nous prenons pour cela deux disques perforés de la même façon, et nous faisons tourner rapidement l'un des deux, tandis que l'autre reste stationnaire. Ce genre d'interrupteur est aussi très commode pour opérer avec la lumière artificielle. Le récepteur que représente cette figure se compose d'un réflecteur parabolique, au foyer duquel se trouve un vase de verre A contenant du noir de fumée ou quelque autre substance sensible, et en communication avec un cornet acoustique. Le rayon de lumière est interrompu en traversant les deux disques perforés représentés en B, et quand on met cet instrument en action, le récepteur sensible A fournit des signaux musicaux comme les points et les traits de l'alphabet Morse, grâce à

de légers mouvements que le miroir C fait surson axe D.

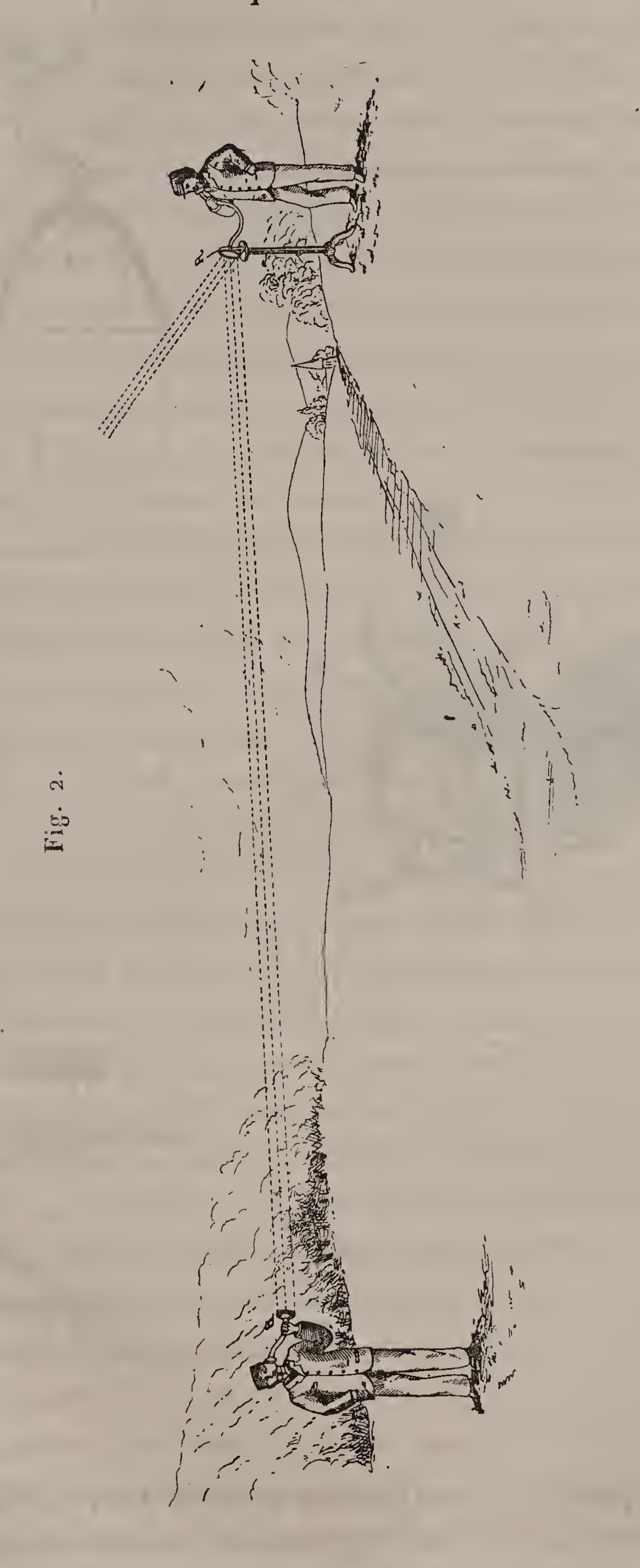


Fig. 2.

On peut aussi remplacer le réflecteur parabolique par

un réflecteur conique comme celui qu'a proposé M. Sylva-

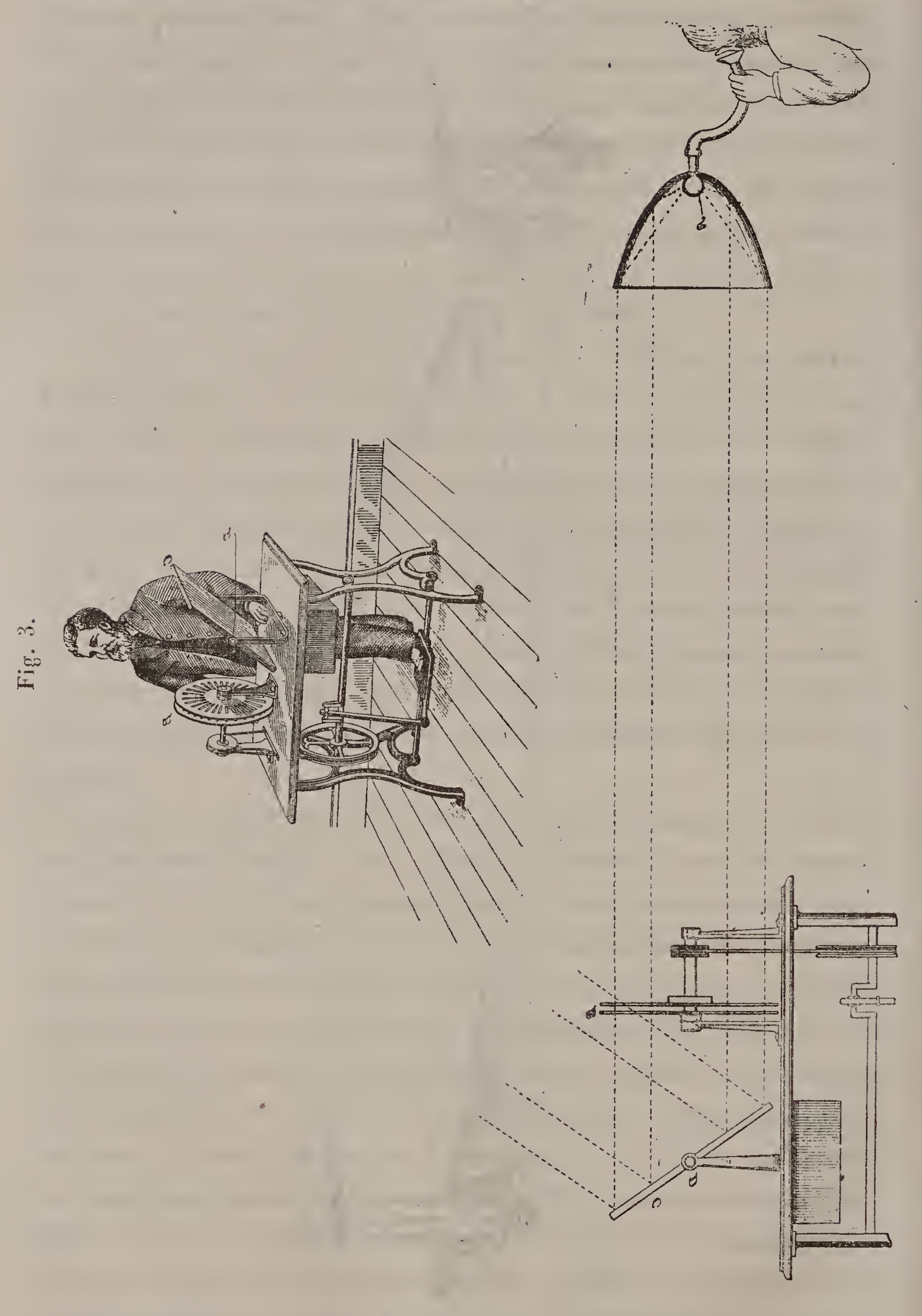


Fig. 3.

nus Thompson ([1]). et alors un vase de verre cylindrique

([1]) *Phil. Mag.*, avril 1881, vol. XI, p. 286.

vaudrait mieux que le ballon A représenté par la figure.

Quant aux corps sensibles qu'il convient d'employer, nos expériences font voir que pour les solides l'état physique et la couleur sont deux conditions qui ont une influence marquée sur l'intensité des sons obtenus. *Le maximum d'intensité s'obtient avec les corps de consistance lâche, poreuse et spongieuse, et avec ceux qui ont les couleurs les plus foncées ou les plus absorbantes.*

Les corps qui ont donné les meilleurs résultats jusqu'ici sont la ouate, la laine, les matières fibreuses en général, le liège, l'éponge, le platine et les autres métaux à l'état spongieux, et le noir de fumée.

Voici comment on peut essayer d'expliquer l'intensité des sons que donnent ces substances. Prenons, par exemple, le noir de fumée, corps qui s'échauffe sous l'action de tous les rayons, quel qu'en soit le degré de réfrangibilité. Je considère une masse de cette substance comme une sorte d'éponge dont les pores sont remplis d'air au lieu d'être pleins d'eau. Lorsqu'un rayon solaire tombe sur cette masse, les molécules de noir de fumée s'échauffent, et par conséquent se dilatent, ce qui fait contracter les pores compris entre elles. Cela chasse nécessairement au dehors une certaine quantité d'air, tout comme en pressant une éponge mouillée nous en faisons jaillir l'eau. La force avec laquelle a lieu cette expulsion de l'air doit être notablement accrue par la dilatation de l'air lui-même, par suite de son contact avec les molécules échauffées du noir de fumée. Dès que la lumière cesse d'arriver, l'effet contraire se produit : les molécules de noir de fumée se refroidissent et se contractent, laissant ainsi de plus grands espaces entre elles, et l'air qui remplit ces espaces se refroidit aussi. Un vide partiel se produit, dans lequel l'air extérieur se précipite, comme l'eau se précipite dans une éponge que l'on cesse de comprimer avec la main.

Ainsi se produit dans l'atmosphère une onde de com-

pression toutes les fois qu'un rayon solaire vient tomber sur le noir de fumée, et une onde de raréfaction toutes les fois que la lumière est interceptée. *Cela nous permet de comprendre comment il se fait qu'un corps tel que le noir de fumée puisse déterminer dans l'air ambiant des vibrations sonores intenses, quoiqu'en même temps il ne communique qu'une très faible vibration à la masse solide ou au diaphragme sur lequel il repose.*

M. Preece a, de son côté, reconnu le même fait en Angleterre, et il s'est demandé si, dans les expériences faites sur des diaphragmes minces, le son perçu était dû à la vibration du disque, ou, selon l'idée de M. le professeur Hughes, à la dilatation et à la contraction de l'air contenu dans la cavité derrière le diaphragme. Dans un Mémoire lu à la Société royale le 10 mars, M. Preece décrit plusieurs expériences qui lui semblent prouver que les effets observés sont dus uniquement aux vibrations de l'air enfermé, tandis que *les disques ne vibrent pas du tout.*

Voici les raisons qui me portent à ne pas adopter cette manière de voir :

1° Lorsque l'on concentre un rayon solaire intermittent sur une feuille de caoutchouc durci ou de quelque autre substance, on entend un son musical non seulement en appliquant l'oreille derrière le point sur lequel tombe le rayon, mais encore en la mettant contre une partie quelconque de cette feuille, même à $0^m,20$ ou $0^m,30$ du point sur lequel tombe la lumière.

2° Si l'on fait tomber le rayon intermittent sur le diaphragme d'un *transmetteur de Blake,* on entend un son musical intense partir d'un téléphone en communication électrique avec le bouton de carbone A (*fig.* 4). On obtient encore de bons résultats lorsque le bouton de carbone A et la pile B font partie du circuit principal d'une bobine d'induction, tandis que le téléphone C fait partie du circuit induit.

Pour ces expériences, il faut enlever la caisse de bois et l'embouchure du transmetteur, afin qu'il ne reste de cavités pleines d'air d'aucun côté du diaphragme.

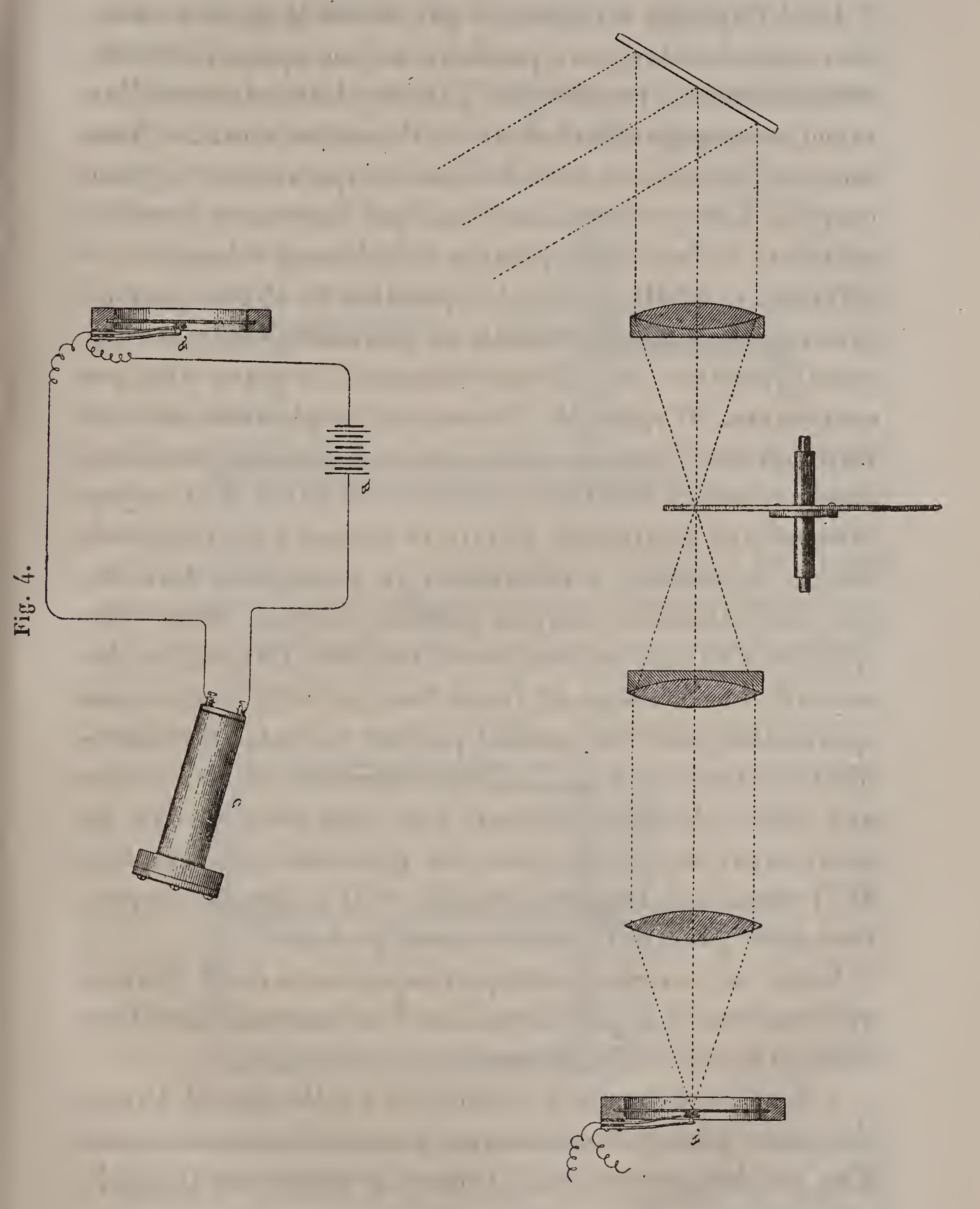


Fig. 4.

Il est donc évident qu'avec les disques minces une vibration du diaphragme est réellement déterminee par

l'action du rayon intermittent indépendamment de la dilatation et de la contraction de l'air enfermé dans la cavité située en arrière du diaphragme.

Lord Rayleigh a démontré par le calcul qu'une vibration assez étendue pour produire un son appréciable doit nécessairement résulter de l'action intermittente d'un rayon accompagné de chaleur; et il termine ainsi : « Nous sommes, je crois, en droit de conclure que rien ne s'oppose jusqu'ici à ce que nous admettions que les sons en question sont dus à la flexion des plaques inégalement échauffées. » (*Nature*, t. XXIII, p. 274.) Cependant M. Preece prétend prouver que les sons produits ne peuvent s'expliquer par cette hypothèse; mais l'expérience qu'il invoque n'est pas concluante. D'après M. Preece, si l'explication de lord Rayleigh était juste, la dilatation et la contraction d'une bande mince de substance soumise à l'action d'un rayon intermittent pourraient ouvrir et fermer un circuit voltaïque, de manière à déterminer la production d'un son par un téléphone compris dans ce circuit. Mais cette épreuve n'a rien de concluant, car lord Rayleigh a démontré (*Proceedings of royal Society*, 1877) qu'un son appréciable peut-être produit par une vibration d'une amplitude *inférieure à* $\frac{1}{100000000}$ *de centimètre*, et assurément une telle vibration n'aurait pas suffi pour mettre en mouvement un interrupteur tel que celui qu'a employé M. Preece. Les résultats négatifs qu'il a obtenus ne peuvent donc pas être regardés comme probants.

Voici, au contraire, quelques expériences de M. Tainter qui semblent bien plus favorables à la théorie de lord Rayleigh qu'à celle de M. Preece :

1° Une petite bande A, semblable à celle dont M. Preece s'est servi pour ses expériences, fixée solidement au centre d'un diaphragme de fer B, comme le représente la *fig.* 5, est ensuite tendue perpendiculairement au plan du diaphragme. Lorsqu'on lance le rayon intermittent sur la

bande A, on peut entendre un son musical distinct en appliquant l'oreille au tube acoustique C.

Cela semble indiquer un mouvement rapide de dilatation et de contraction de la substance soumise à l'expérience.

Mais une vibration du diaphragme B se serait également produite si la petite bande A avait pris un mouvement d'oscillation, dû soit au choc direct du rayon, soit à la brusque dilatation de l'air en contact avec la bande.



Fig. 5.

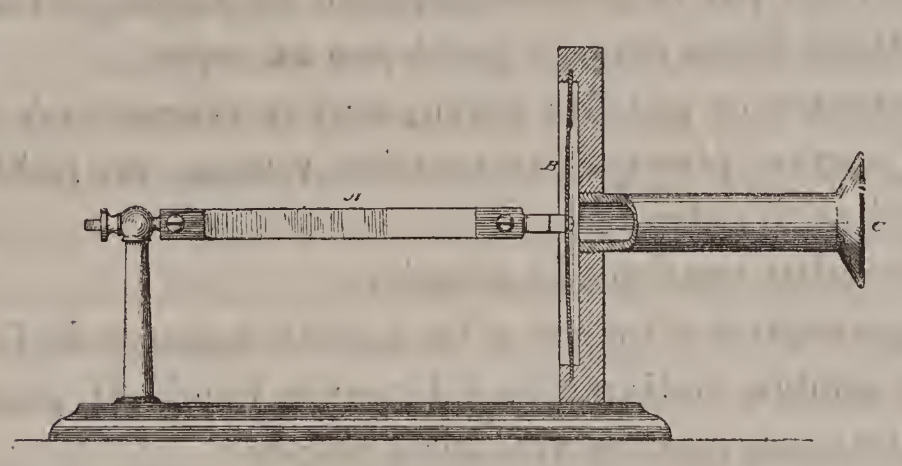
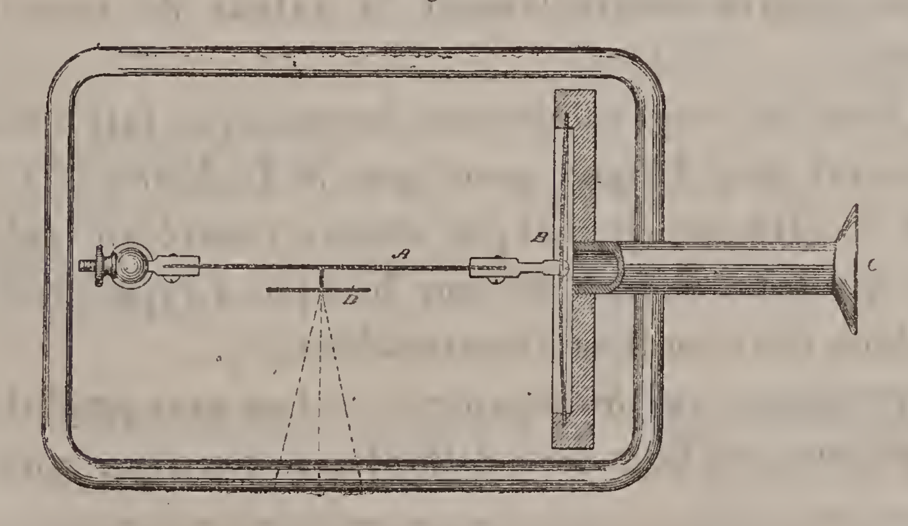


Fig. 6.



2° Pour voir si les choses s'étaient passées ainsi, une petite bande additionnelle D fut attachée par son point central seulement à la bande A, et fut alors soumise à l'action du rayon intermittent (*fig.* 6):

Si la vibration du diaphragme B était due à une force venant donner un choc à la bande A, alors l'addition de la bande D ne pouvait en rien changer le résultat obtenu. Si, au contraire, cette vibration était due à la dilatation et à la contraction de la bande A dans le sens de sa longueur, le son devait cesser, ou tout au moins diminuer. Le rayon lumineux qui tombait sur D fut alors rendu intermittent par la rotation rapide d'un disque perforé que l'opérateur laissa revenir peu à peu au repos.

Aucun son ne put être perçu, sauf au moment où, la rotation n'ayant plus qu'une certaine vitesse, un faible son musical se fit entendre.

Ce résultat confirme le premier.

La perception d'un son à un certain moment de l'expérience semble indiquer que la petite bande D possédait une vitesse normale de vibration propre.

Lorsque la fréquence des intermittences lumineuses était d'accord avec cette vitesse, la bande D se mettait probablement à vibrer à la manière d'un diapason, et dans ce cas une oscillation devait se transmettre par son point d'appui central à la bande A.

Cela prouve indirectement la valeur de cette expérience.

La liste des corps solides sur lesquels j'ai fait des expériences est trop longue pour que je la donne ici; il me suffira de dire que je n'ai pas encore trouvé un seul corps solide qui n'ait donné de son lorsque l'expérience était faite dans des conditions convenables ([1]).

Expériences sur les liquides. — Les sons produits par les liquides sont bien plus difficiles à constater que ceux

---

([1]) Dans mon Mémoire de Boston j'ai cité le carbone et les plaques de verre très minces comme n'émettant aucun son, et dans la Note présentée à l'Académie j'y ai joint le chlorate de potasse en poudre (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* vol. XCL, p. 595). Toutes ces substances ont depuis donné des sons dans des expériences mieux conduites.

que rendent les solides. Le pouvoir absorbant considérable de la plupart des liquides nous porterait à nous attendre à des vibrations intenses lorsque le rayon intermittent vient les frapper; mais le nombre des liquides sonores que nous avons pu trouver jusqu'ici est fort restreint, et les sons qu'ils donnent sont si faibles que pour les entendre il a fallu réunir la plus grande attention et les conditions expérimentales les plus favorables. Voici comment je procède : je remplis une très longue éprouvette du liquide que je veux étudier, et j'en coiffe l'orifice avec un tube de caoutchouc flexible qui descend assez bas pour empêcher la lumière d'arriver à la couche de vapeur qui se trouve au-dessus du liquide. Je me prémunis également contre toute réflexion par le fond de l'éprouvette. Je concentre ensuite un rayon solaire intermittent sur le milieu de la colonne liquide, en me servant pour cela d'une lentille de grand diamètre.

Résultats.

Eau pure........................	Pas de son perceptible.
Eau teintée d'encre	Son faible.
Mercure	Pas de son perceptible.
Éther sulfurique*................	Son faible, mais distinct.
Ammoniaque	»
Ammoniosulfate de cuivre	»
Encre ordinaire	»
Indigo dissous dans l'acide sulfurique.	»
Chlorure de cuivre*..............	»

Les liquides marqués d'une étoile ont donné les sons les plus intenses.

Les vibrations sonores s'affaiblissent toujours beaucoup en passant des liquides aux gaz, et il sera peut-être possible de trouver un mode d'expérimentation qui donne de meilleurs résultats en transmettant les vibrations du liquide à l'oreille par l'intermédiaire d'une verge solide.

Expériences sur les gaz. — Le 29 novembre 1880, j'eus le plaisir de montrer à M. le professeur Tyndall, dans le laboratoire de l'Institution royale, les expériences indiquées dans la Lettre à M. Tainter dont j'ai cité plus haut un passage, et M. Tyndall fut d'avis que les sons étaient dus à de brusques changements de température dans le corps soumis à l'action du rayon solaire. Comme je n'avais encore fait aucune expérience sur les propriétés sonores des différents gaz, il me donna l'idée de remplir une éprouvette de vapeur d'éther sulfurique, corps qui absorbe bien la chaleur, et une autre de vapeur de bisulfure de carbone, qui l'absorbe médiocrement, et me prédit en même temps que, s'il se produisait un son, il serait plus énergique avec la première substance qu'avec la seconde. Je fis aussitôt l'expérience, et le résultat vint confirmer sa prédiction.

Depuis la publication des Mémoires de MM. Röntgen (1) et Tyndall (2), nous avons répété ces expériences, et nous les avons étendues à beaucoup d'autres corps gazeux : dans tous les cas, les résultats obtenus ont été semblables à ceux qu'indiquent les Mémoires en question.

Les vapeurs des substances suivantes ont donné des sons intenses sous l'action du rayon intermittent : vapeur d'eau, gaz d'éclairage, éther sulfurique, alcool, ammoniaque, amylène, bromure d'éthyle, diéthylamène, mercure, iode, peroxyde d'azote. Ce sont ces deux derniers corps qui ont donné les sons les plus intenses.

J'ai donc montré qu'on obtient des sons par l'action directe d'un rayon solaire intermittent sur des corps à tous les états physiques, solides, liquides et gaz, de sorte que la sonorité dans ces conditions semble être une propriété générale de la matière.

---

(1) *Ann. der Phys. und Chem.*, n° 1, p. 155; 1855.

(2) *Proc. Roy. Soc.*, vol. XXXI, p. 307.

Des corps qui peuvent remplacer le sélénium dans les récepteurs électriques. — A l'époque où j'ai communiqué mon Mémoire à l'Association américaine, les effets les plus intenses s'obtenaient avec du sélénium formant un élément construit dans de certaines conditions et mis en communication électrique avec un téléphone. Lorsqu'on faisait tomber sur le sélénium un rayon solaire intermittent, le téléphone rendait un son musical d'une grande intensité.

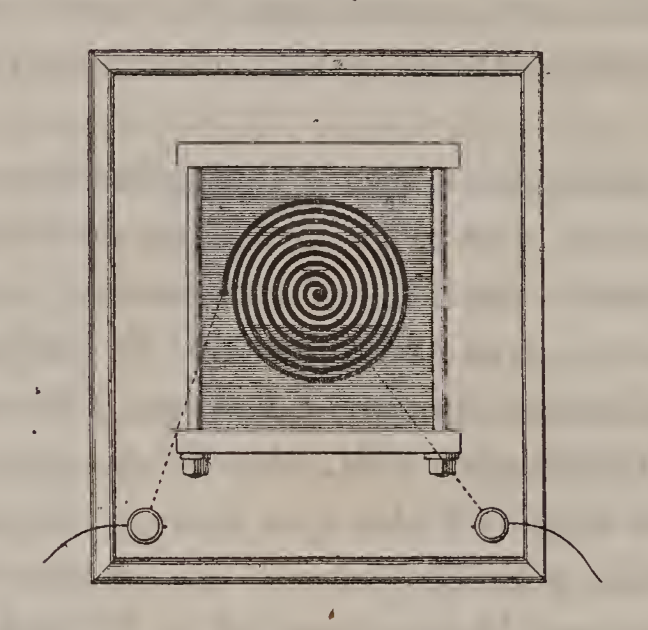
Mais le sélénium était très irrégulier dans son action. Il était fort rare que deux morceaux de sélénium, même pris au même bâton de cette substance, donnassent les mêmes résultats dans des conditions de préparation identiques. Lors de mon séjour en Europe, l'automne dernier, M. le Dr Chichester Bell, de l'University College de Londres, me suggéra l'idée que cette irrégularité dans les résultats était peut-être due à des impuretés chimiques dans le sélénium. Depuis lors, M. le Dr Bell a visité mon laboratoire à Washington et a analysé les divers échantillons de sélénium que j'ai réunis, et qui viennent de différents pays. Comme je sais qu'il compte publier bientôt les résultats de cette analyse, je me contenterai de dire que dans ce sélénium il a trouvé du soufre, du fer, du plomb et de l'arsenic, avec des traces de matières organiques; que l'analyse quantitative a prouvé que le soufre seul entre pour environ $\frac{1}{110}$ dans la masse totale; enfin que, débarrassé de ces impuretés, le sélénium semble plus constant dans son action et plus sensible à la lumière.

M. le professeur W.-G. Adams (1) a fait voir que, pour le tellure comme pour le sélénium, la résistance électrique est modifiée par l'action de la lumière; nous avons donc cherché à employer cette substance au lieu du sélénium. Pour cela nous avons, au commencement de 1880,

(1) *Proc. Roy. Soc.*, vol. XXIV, p. 163.

construit l'élément que représente la *fig.* 7, mais sans réussir à obtenir, avec un galvanomètre réflecteur, aucun signe de sensibilité. Depuis, cependant, nous avons constaté que, si l'on met cette spirale de tellure en communication avec une pile et un téléphone, et qu'on la sou-

Fig. 7.



mette à l'action d'un rayon solaire intermittent, le téléphone donne un son musical bien net. L'intensité du son augmente si l'on introduit l'élément de tellure et la pile dans le circuit inducteur d'une bobine, et le téléphone dans le circuit du courant induit.

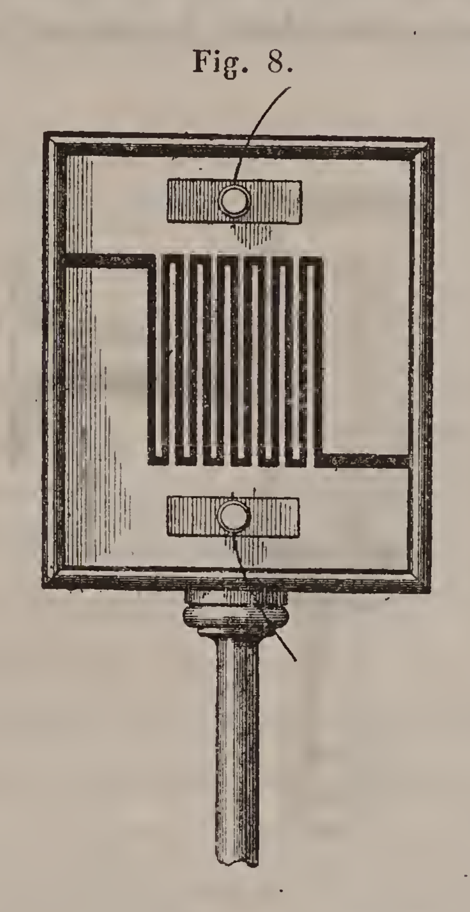
L'énorme résistance du sélénium et la faible résistance du tellure nous ont fait penser qu'un mélange de ces deux corps présenterait peut-être des propriétés électriques particulières. Nous avons donc mélangé du sélénium et du tellure en diverses proportions, et, quoique nous ne soyons pas encore en droit d'affirmer rien de positif sur les résultats donnés, je puis dire tout au moins que ces mélanges sont sensibles à l'action de la lumière.

Avant mon retour à Washington, au mois de janvier dernier, M. Tainter avait eu l'idée que le grand trouble moléculaire produit dans le noir de fumée par l'action d'un rayon solaire intermittent devait déterminer un

trouble égal dans un courant électrique qui le traverserait, de sorte que le noir de fumée pourrait peut-être remplacer le sélénium dans un récepteur électrique. Cette conjecture s'est vérifiée, et l'importance de cette découverte est énorme, surtout si l'on considère le prix élevé de substances aussi rares que le sont le sélénium et le tellure.

Nous avons représenté dans la *fig.* 8 la forme d'élément

Fig. 8.

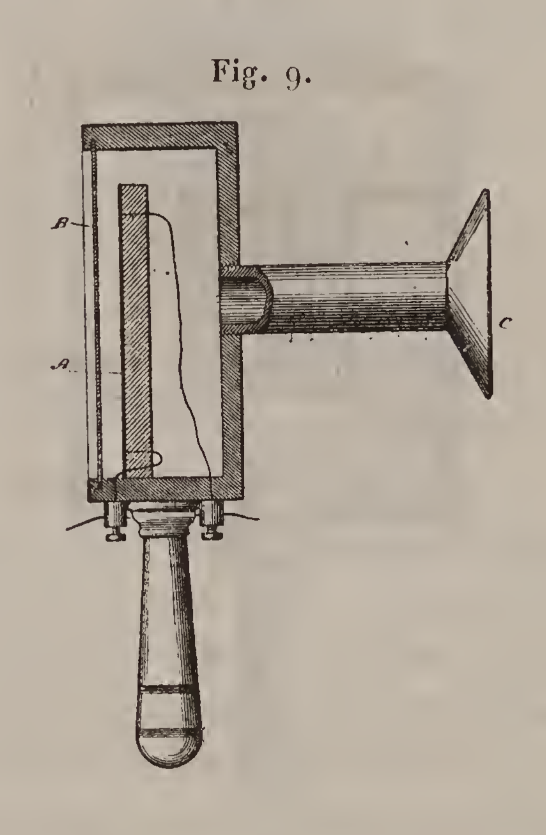


de noir de fumée qui nous a semblé la meilleure. On dépose une couche d'argent sur une lame de verre, et l'on trace sur cette couche mince une ligne en zigzag qui partage la surface métallique en deux parties séparées, présentant la forme de deux peignes dont les dents seraient entrelacées.

Chacune de ces parties est munie d'une armature qui permet de la rattacher à volonté à un circuit voltaïque. On étend alors sur toute la surface une bonne couche de noir de fumée, qui remplit les interstices entre les dents des deux peignes d'argent. Lorsque cet élément de noir de

fumée est mis en communication avec un téléphone et une pile, et qu'on le soumet à l'action d'un rayon solaire intermittent, le téléphone rend un son musical intense. Ce résultat semble dû plutôt à l'état physique qu'à la nature de la substance conductrice dont on se sert, car les métaux à l'état spongieux donnent des effets semblables. Ainsi, lorsqu'un courant électrique traverse de l'éponge de platine exposée à un rayon solaire intermittent, un téléphone placé dans le même circuit donne un

Fig. 9.



son musical distinct. Dans tous ces cas, en ajoutant au circuit une bobine d'induction, on accroît l'intensité du son; de plus, les éléments sensibles peuvent servir à reproduire la parole articulée aussi bien qu'à donner des notes musicales.

Le noir de fumée donne encore des sons intenses lorsqu'il est soumis à l'action d'un courant électrique intermittent ; il peut servir de récepteur téléphonique pour la reproduction de la parole par l'électricité.

La *fig.* 9 représente une disposition commode de l'élément de noir de fumée. Lorsqu'on fait passer un courant

intermittent à travers le noir de fumée A, ou que l'on concentre sur cet élément un rayon solaire intermittent à travers la plaque de verre B, on peut entendre un son intense en appliquant l'oreille contre le tube acoustique C. Si l'on fait agir simultanément la lumière et le courant électrique, on entend deux notes musicales, qui produisent des batttements lorsqu'elles ont à peu près la même hauteur. On pourrait sans doute, avec une disposition convenable, produire une interférence de sons complète.

De la mesure des effets sonores produits par différentes substances. — Nous avons observé que les substances différentes donnent des sons d'intensités très différentes, quoique les conditions expérimentales soient sensiblement les mêmes, et il nous a semblé qu'il y aurait avantage à mesurer les sons produits. Pour y arriver, nous avons construit plusieurs appareils destinés à l'étude des effets sonores; mais, comme nos recherches ne sont pas encore complètes, je me bornerai à décrire ici quelques-uns des appareils que nous avons imaginés.

Lorsqu'un rayon de lumière est concentré par une lentille, il est toujours possible de calculer l'affaiblissement qu'il subit à partir du foyer lorsque la distance s'accroît. Par conséquent, si nous pouvons trouver à quelles distances du foyer deux corps différents donnent des sons également intenses, nous pourrons calculer leurs pouvoirs sonores relatifs.

Pendant mon séjour en Europe, M. Tainter a fait des expériences préliminaires pour trouver à quelle distance du point focal d'une lentille le son produit par une substance cesse d'être entendu. Quelques-uns des résultats auxquels il est arrivé peuvent donner une idée des différences énormes qui existent à cet égard entre les différents corps.

Distance du point focal d'une lentille à laquelle les sons émis par différents corps cessent d'être entendus.

	m
Diaphragme de zinc (poli)	1,51
» d'ébonite	1,90
» de feuille d'étain	2,00
» de téléphone (fer vernissé)	2,15
» de zinc	2,15
Soie blanche (enfermée dans le récipient de la *fig.* 1)	3,10
Laine blanche »	4,01
Laine jaune »	4,06
Soie jaune »	4,13
Ouate blanche »	4,38
Soie verte. »	4,52
Laine bleue »	4,69
Soie pourpre »	4,82
Soie brune »	5,02
Soie noire »	5,21
Soie rouge »	5,24
Laine noire »	6,50
Noir de fumée. Dans le récipient, la limite de perceptibilité n'a pu être déterminée, faute d'espace. Le son est tout à fait perceptible à la distance de.	10,00

Convaincu, d'après ces expériences, que ces recherches devaient donner des résultats précieux, M. Tainter a imaginé un appareil pour étudier les intensités relatives des sons. Voici en quoi il consiste :

1° Un rayon lumineux est reçu par deux lentilles pareilles (A et B, *fig.* 10), qui concentrent la lumière de chaque côté du disque interrupteur C. Les deux corps dont on veut comparer les pouvoirs sonores sont mis dans les récipients D et E, lesquels sont disposés de manière à exposer à l'action du rayon des surfaces égales; ces récipients communiquent par des tubes flexibles F et G, de même longueur, avec le tube acoustique commun H.

Les récipients D et E sont posés sur de petits chariots que l'on peut faire glisser le long des règles graduées I et K. Les rayons lumineux qui traversent le disque inter-

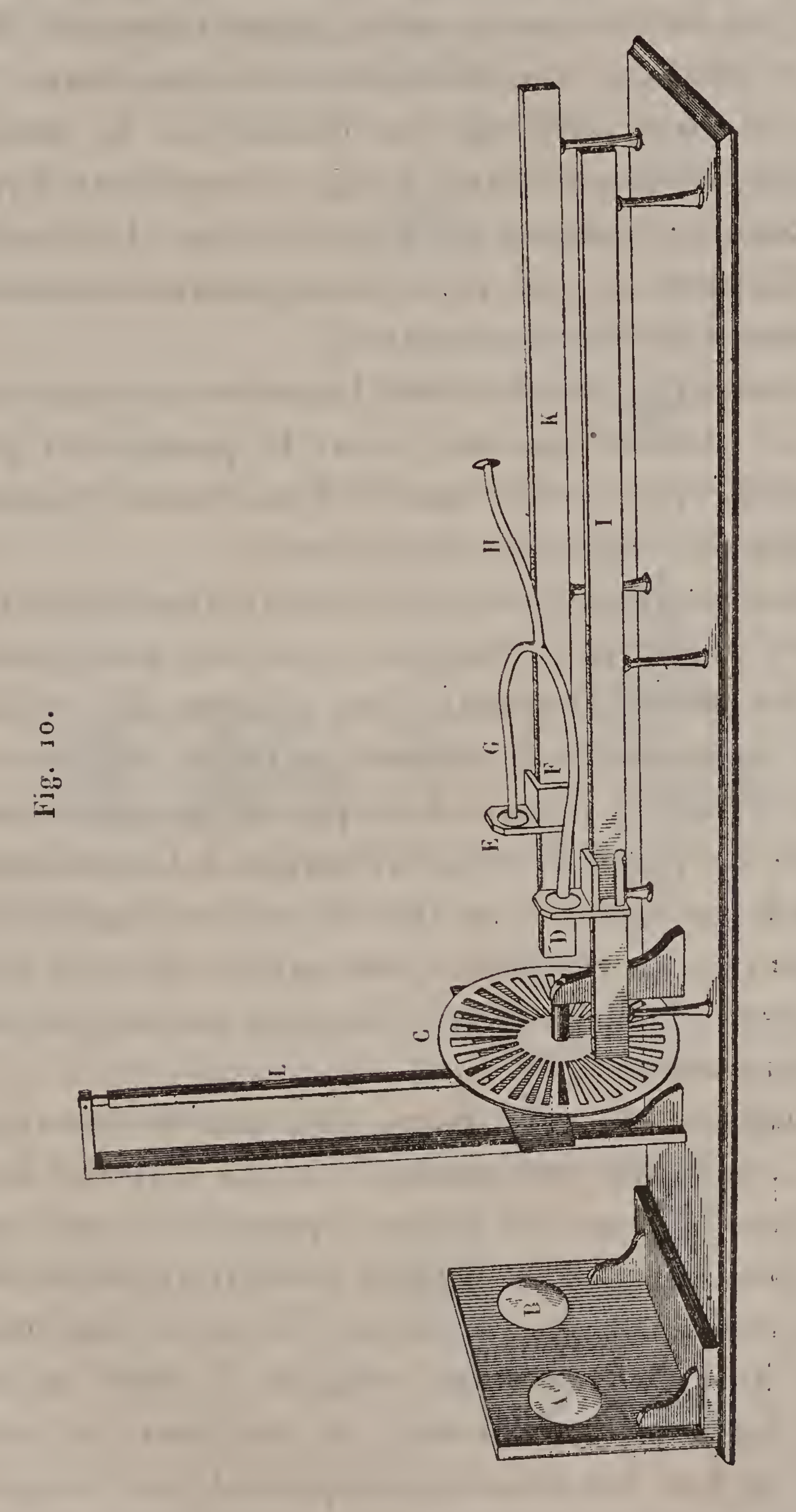


Fig. 10.

rupteur C sont arrêtés tour à tour par les oscillations d'un pendule L. De cette façon, le corps en D et le corps en E donnent alternativement un son musical. On

maintient un des récipients au même point sur sa règle, tandis qu'on rapproche ou qu'on éloigne l'autre du foyer de son rayon, jusqu'à ce que l'oreille juge que les sons donnés par les deux corps ont la même intensité. On note alors les positions respectives des deux récipients.

2° Une autre méthode est fondée sur la production d'une interférence des sons; la *fig.* 11 représente l'appareil dont nous nous sommes servis dans ce cas. L'interrupteur est un diapason A, qui vibre d'une manière continue sous l'influence d'un électro-aimant B.

On concentre entre les deux branches du diapason A un rayon de lumière puissant, dont le passage est plus ou moins arrêté par la vibration de deux écrans opaques C et D, adaptés aux branches du diapason.

Comme les vibrations de A donnent elles-mêmes un son, on a soin de mettre le diapason assez loin pour que l'opérateur ne puisse l'entendre; un système de lentilles est disposé de manière à amener le rayon lumineux à la lentille réceptrice E, avec aussi peu de perte que possible. Les deux récipients F et G sont adaptés à des coulisses H et I, dont le mouvement se fait de part et d'autre de l'axe du rayon, et les récipients sont munis de tubes flexibles de longueurs inégales K et L, lesquels aboutissent au tube acoustique commun M.

La longueur du tube K est telle que les vibrations sonores parties des récipients F et G arrivent au tube acoustique M dans les phases opposées de leur mouvement. Dans ces conditions, il se produit un silence lorsque les vibrations dans les récipients F et G ont des intensités égales. Avec des intensités inégales, il reste un son affaibli. Lors de l'expérience, le récipient G reste immobile, et l'on fait glisser le récipient F en l'éloignant ou en le rapprochant du foyer du rayon jusqu'à ce qu'on obtienne le silence complet. On note alors les positions relatives des deux récipients.

3° Une autre méthode consiste à comparer l'intensité d'une note produite par l'action de la lumière avec

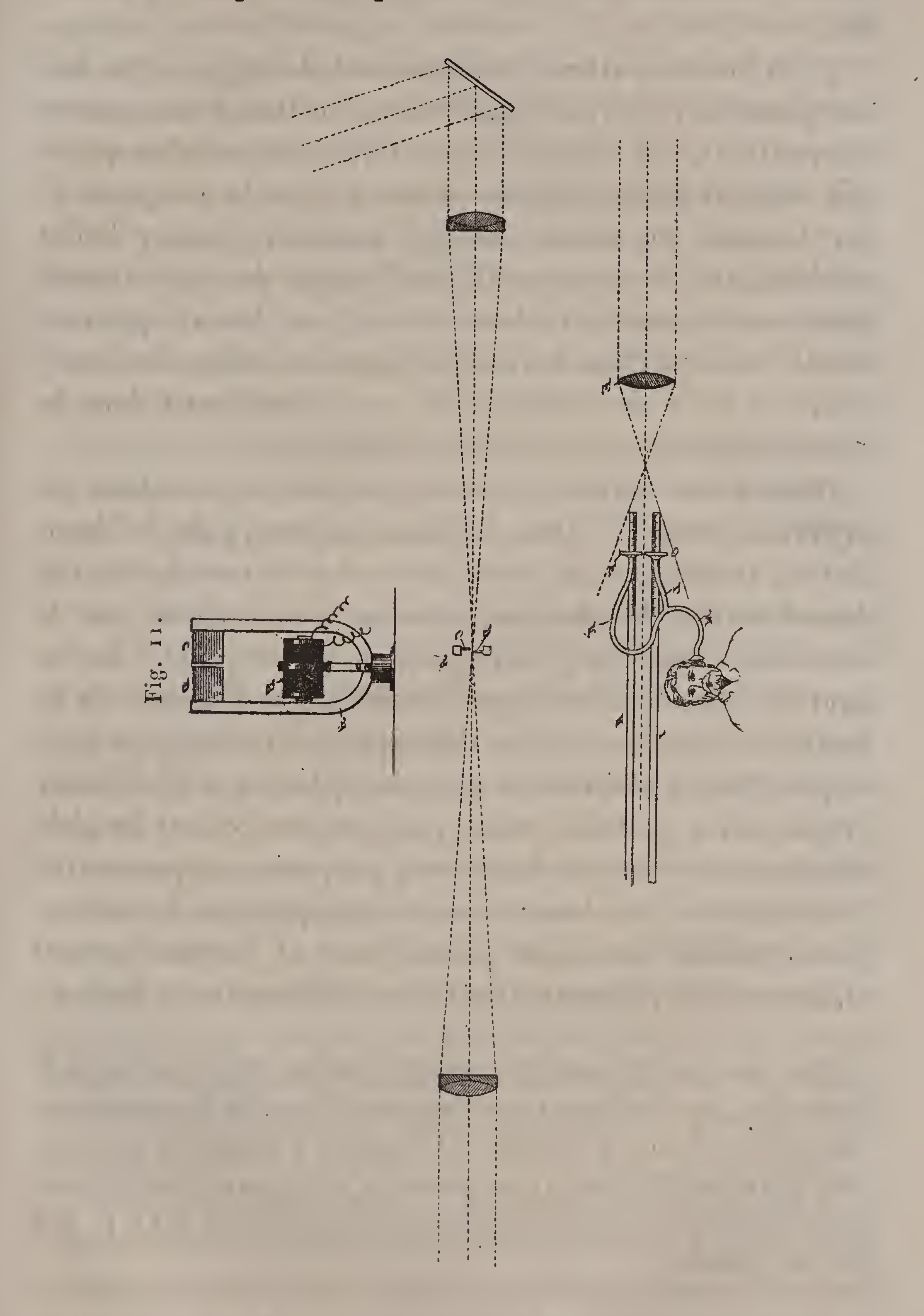


Fig. 11.

l'intensité d'une note de même hauteur, produite par l'action de l'électricité. Un rhéostat mis dans le circuit

nous permet de mesurer la résistance nécessaire pour rendre l'intensité du son électrique égale à celle de l'autre son.

4° Si l'on fait vibrer le diapason A de la *fig.* 11 en faisant passer un courant ondulatoire, au lieu d'un courant intermittent, par l'électro-aimant B, il est probable qu'un son musical produit électriquement dans le récepteur F par l'action du même courant pourrait annuler l'effet produit dans le récepteur G par l'action du rayon lumineux ondulatoire, et, dans ce cas, on devrait pouvoir établir un équilibre acoustique entre les effets de la lumière et ceux de l'électricité, en introduisant dans le circuit électrique une résistance suffisante.

Nature des rayons qui déterminent des sons dans les différents corps. — Dans le Mémoire que j'ai lu à l'Association américaine, en août dernier, et dans celui-ci, j'ai donné au mot *lumière* son sens ordinaire plutôt que le sens scientifique, et je n'ai pas cherché jusqu'ici à distinguer les effets produits par les différents éléments de la lumière ordinaire : rayons thermiques, lumineux et actiniques. Mais l'adoption du mot *photophone* par M. Tainter et par moi a pu faire croire que nous attribuions les phénomènes acoustiques découverts par nous uniquement à l'action des rayons lumineux. Le sens que nous avons toujours attaché aux mots *photophone* et *lumière* ressort clairement du passage suivant de mon Mémoire de Boston :

Bien que ces effets soient produits, comme nous venons de le faire voir, par des formes invisibles de la force de rayonnement, nous avons donné le nom de *photophone* à l'appareil qui produit et reproduit ainsi le son, *parce qu'un rayon de lumière ordinaire contient les rayons qui agissent dans ce cas* (t. XXI, p. 425 de ces *Annales*).

Pour éviter à l'avenir tout malentendu sur ce point, nous sommes convenus d'adopter le mot *radiophone,* que

M. Mercadier a proposé, comme terme général appliqué à tout appareil servant à la production du son par une forme quelconque de l'énergie radiante, et de restreindre les mots *thermophone, photophone* et *actinophone* aux appareils pour la production du son par les rayons thermiques, lumineux et actiniques.

Dans ses recherches sur la radiophonie, M. Mercadier a fait passer à travers un prisme un rayon intermittent fourni par une lampe électrique, et a ensuite étudié les sons produits par les différentes parties du spectre (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* 6 décembre 1880).

Nous avons répété cette expérience en prenant le Soleil comme source lumineuse, et nous sommes arrivés à des résultats un peu différents de ceux qu'indique M. Mercadier.

1° Nous avons fait passer à travers une lentille achromatique B (*fig.* 12) un rayon solaire réfléchi par un héliostat A, de manière à former une image du Soleil sur la fente C.

Le rayon a ensuite traversé une seconde lentille achromatique D, puis un prisme de bisulfure de carbone E, donnant un spectre intense, qui, concentré sur un écran, s'est trouvé assez pur pour laisser voir les principales raies d'absorption du spectre solaire.

Nous avons alors imprimé au disque interrupteur F une vitesse donnant de cinq à six cents intermittences lumineuses par seconde, et nous avons exploré le spectre avec le récipient G, disposé de manière à limiter par une fente la partie du noir de fumée exposée à l'action de la lumière.

Dans ces conditions, toutes les parties du spectre visible, sauf la moitié extrême du violet et l'ultra-rouge, nous ont donné des sons. Le passage graduel du récipient G du violet à l'ultra-rouge a déterminé un accroissement continu de l'intensité du son, dont le maxi-

mum est situé fort loin dans l'ultra-rouge. Au delà de ce point le son diminue d'abord, puis cesse si brusquement

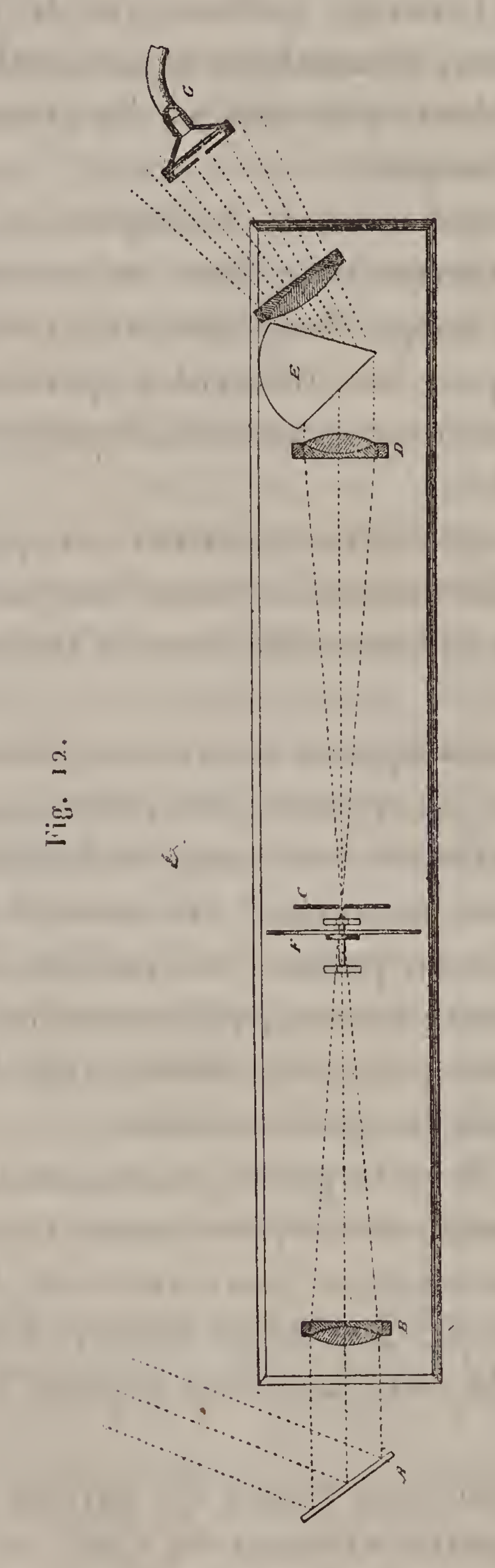


Fig. 12.

qu'un très faible mouvement de G avait fait toute la différence entre le maximum d'intensité et le silence complet.

2° Nous enlevons alors la toile métallique couverte de

noir de fumée, et nous remplissons le récipient G de laine rouge. L'exploration du spectre donne cette fois des résultats bien différents des premiers. Le maximum d'intensité du son se produit dans le vert, à l'endroit où la laine rouge semble noire. Des deux côtés de ce point le son s'éteint peu à peu; il s'annule d'un côté au milieu de l'indigo et de l'autre un peu en dehors de la limite du rouge.

3° La substitution de la soie verte à la laine rouge porte les limites de la perceptibilité du son, d'une part au milieu du bleu, et de l'autre à un point situé au commencement de l'ultra-rouge. Le maximum d'intensité est dans le rouge.

4° Nous mettons dans le récipient G des copeaux d'ébonite. Les limites de la perceptibilité semblent être d'une part à la jonction du vert et du bleu, et de l'autre au bord extérieur du rouge. Le maximum se trouve dans le jaune. M. Tainter croit entendre le son jusqu'à une faible distance dans l'ultra-rouge, et pour son oreille le maximum d'intensité se trouve vers la jonction du rouge et de l'orangé.

5° Nous substituons au récipient G une éprouvette pleine de vapeur d'éther sulfurique que nous portons lentement le long du spectre en partant du violet, et nous arrivons jusque dans l'ultra-rouge sans percevoir de son; puis, assez loin dans cette région, une note musicale distincte se fait brusquement entendre pour disparaître d'une manière aussi brusque un peu plus loin.

6° L'exploration du spectre avec une éprouvette pleine de vapeur d'iode nous donne pour limites de perceptibilité d'une part le milieu du rouge et de l'autre la jonction du bleu et de l'indigo. Maximum dans le vert.

7° Nous remplaçons l'éprouvette de vapeur d'iode par une autre pleine de peroxyde d'azote. Toutes les parties du spectre visible nous fournissent des sons distincts; dans l'ultra-rouge, le silence est complet.

Le maximum d'intensité me semble être dans le bleu. Toutes les parties du violet donnent des sons bien marqués, et il me semble même que la perceptibilité existe encore un peu dans l'ultra-violet; mais je n'ose l'affirmer d'une manière positive. L'examen du spectre d'absorption du peroxyde d'azote nous permet de constater que le maximum d'intensité se trouve dans la partie du spectre qui présente le plus grand nombre de raies d'absorption.

8° Nous explorons le spectre avec un élément de sélénium, et nous observons les sons au moyen d'un téléphone qui fait partie du même circuit voltaïque que le sélénium. Le maximum d'intensité se produit dans le rouge. Les effets perceptibles s'étendent jusqu'à une faible distance dans l'ultra-rouge d'une part, et de l'autre jusqu'au milieu du violet.

Bien que ces expériences ne puissent être considérées que comme le prélude d'autres plus délicates, elles nous donnent, ce me semble, le droit de dire que *la nature des rayons qui déterminent des sons par leur action sur les différents corps dépend de la nature de ces corps et que les sons sont toujours dus aux rayons du spectre que chaque corps absorbe.*

Nos expériences sur les limites de perceptibilité des sons que donnent les différents corps soumis à l'action du spectre nous ont conduits à construire un nouvel instrument d'analyse spectrale, qui a été présenté, il y a quelques jours, à la Société de Physique de Washington [1]. On enlève l'oculaire d'un spectroscope, et l'on met des substances sensibles au foyer de l'instrument, derrière un diaphragme opaque dans lequel est pratiquée une fente. Ces substances sont mises en communication avec l'oreille au moyen d'un tube acoustique, de sorte que l'instrument

---

[1] *Proc. of Phil. Soc. of Washington*, 16 avril 1881.

se trouve transformé en un véritable spectrophone, comme celui que représente la *fig.* 13.

Couvrons de noir de fumée l'intérieur de notre récipient

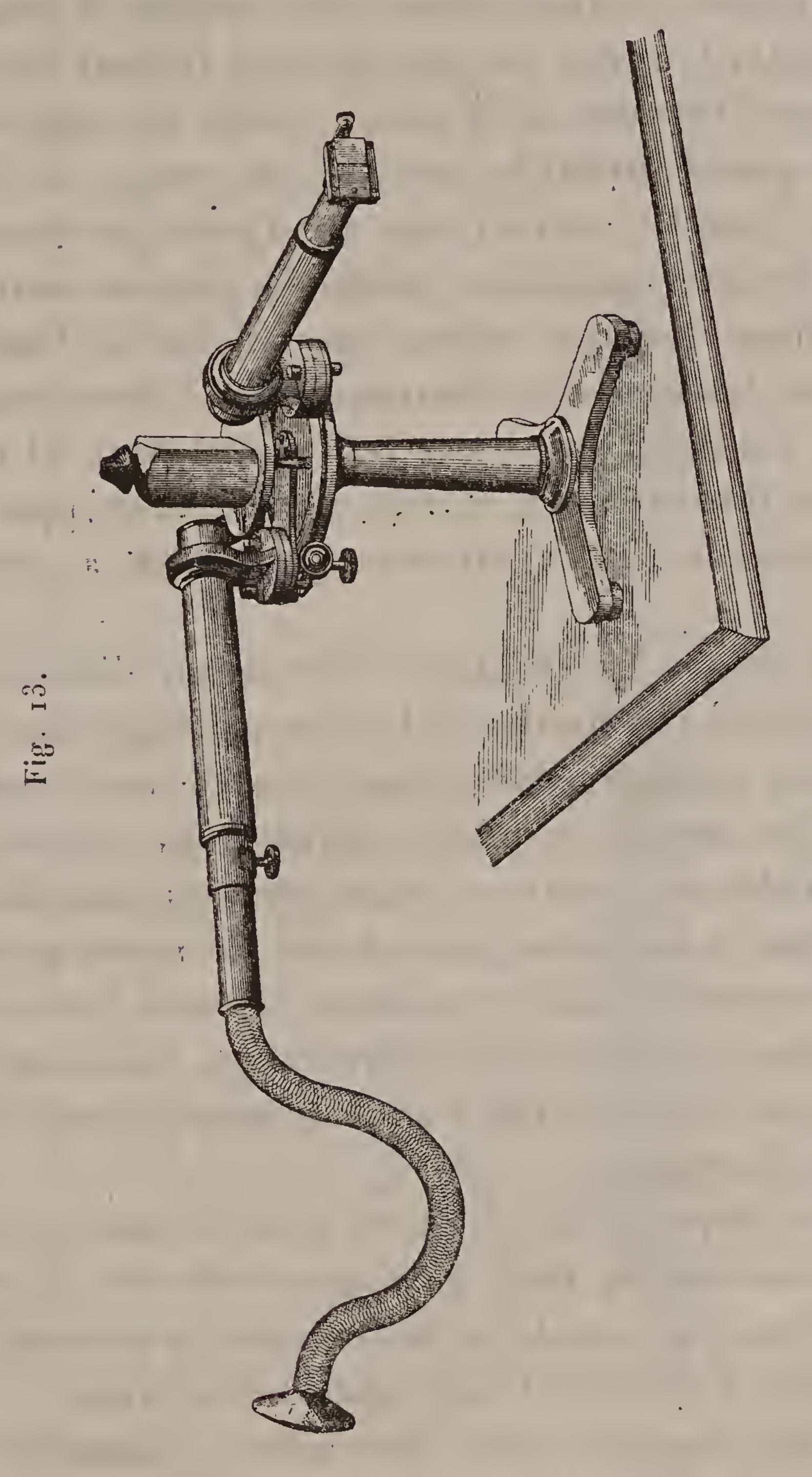


Fig. 13.

spectrophonique, et remplissons-en la cavité de peroxyde d'azote. Nous avons là une combinaison qui nous donne des sons très satisfaisants dans toutes les parties du spectre, visibles et invisibles, sauf l'ultra-violet. Faisons alors passer un rayon de lumière à intermittences rapides à

travers une substance dont nous voulons étudier le spectre d'absorption, et l'exploration de ce spectre nous fera observer des bandes de son et d'autres bandes de silence, ces dernières correspondant aux bandes d'absorption. Sans doute, l'oreille ne peut un seul instant lutter avec l'œil pour l'examen de la partie visible du spectre; mais dans la partie invisible, au delà du rouge, où l'œil est inutile, l'oreille devient un auxiliaire précieux. Pour l'étude de cette région du spectre on peut ne mettre dans le récipient spectrophonique que du noir de fumée. Les sons que donne cette substance dans l'ultra-rouge sont même si distincts, que notre instrument peut ici remplacer sans inconvénient la pile thermo-électrique. Voici quelques-unes des expériences qu'il nous a permis de faire :

1° Le rayon intermittent traverse une dissolution saturée d'alun. Les limites de la perceptibilité dans l'ultra-rouge sont un peu réduites par l'absorption d'une bande étroite des rayons les moins réfrangibles. Les sons de la partie visible du spectre ne paraissent pas modifiés.

2° Nous interposons sur le trajet du rayon une feuille d'ébonite mince. Cela nous donne des sons bien marqués dans toutes les parties de l'ultra-rouge, tandis qu'il n'y a plus de son dans la partie visible du spectre, sauf la moitié extrême du rouge.

Ceci explique le fait cité dans mon Mémoire de l'Association américaine, de la persistance des sons donnés par le sélénium après que le rayon lumineux a traversé à la fois une feuille d'ébonite et une dissolution d'alun.

3° Nous essayons une dissolution d'ammoniosulfate de cuivre. Lorsqu'elle est placée sur le trajet du rayon, le spectre disparaît, sauf l'extrémité bleue et violette, de sorte qu'à l'œil il semble réduit à une large bande de lumière bleu violet. Mais à l'oreille il se manifeste sous la forme de deux bandes sonores séparées par une large ré-

Fig. 14.

Diagramme des expériences spectrophoniques. (Le point où le son est maximum est indiqué par un pointillé.)

133	56	27	27	46	48	47	109	
Ultra-rouge.	Rouge.	Orangé.	Jaune.	Vert.	Bleu.	Indigo.	Violet.	Ultra-violet.

Noir de fumée.
Laine rouge.
Soie verte.
Copeaux d'ébonite.
Vapeur d'éther sulfurique.
Vapeur d'iode.
Peroxyde d'azote.
Sélénium.
Absorption par l'alun.
Absorption par l'ébonite.
Absorp. par l'ammonio-sulf. de cuivre.

gion de silence. Les rayons invisibles transmis forment une bande étroite juste en dehors du rouge.

La *fig.* 14 donne le tableau des résultats obtenus.

J'en ai dit assez, je crois, pour convaincre mes auditeurs de la valeur de cette nouvelle méthode d'examen; mais nous sommes loin de considérer les résultats auxquels nous sommes arrivés comme complets. Sans doute le spectrophone sera toujours un simple auxiliaire du spectroscope, mais il pourra rendre bien des services pour l'étude des spectres d'absorption dans l'ultra-rouge.

RECTIFICATIONS.

Je dois rectifier ici deux erreurs qui se sont glissées dans le dernier numéro des *Annales*.

Les nombres qui figurent dans les trois dernières lignes de la page 263 sont relatifs à la différence des chaleurs de formation des cyanures et des iodures, au lieu des bromures; tandis que les trois lignes de chiffres qui figurent en haut de la page 264 sont relatives à la différence des chaleurs de formation des cyanures et des bromures, au lieu des iodures. Ces deux groupes de nombres ont été intervertis.

C'est également par inadvertance que les chaleurs de combustion de l'hydrogène à volume et à pression constants sont données comme identiques (p. 177). D'après la théorie générale et la formule que j'ai rappelée à la page 167 et qui a été employée dans tout le cours du travail, ces deux quantités diffèrent de 0,86 à 15°. Le nombre 69,2 se rapporte d'ailleurs, d'après mes cahiers, à la combustion à pression constante.

M. Berthelot.

RECHERCHES SUR LA FONTE MALLÉABLE ET SUR LE RECUIT DES ACIERS;

Par M. FORQUIGNON.

INTRODUCTION.

On désigne sous le nom de *fonte malléable* le produit d'une opération métallurgique spéciale qui consiste à soumettre des objets en fonte, fabriqués par moulage, à des recuits plus ou moins prolongés dans des *céments* de diverse nature, tels que l'oxyde de fer, la chaux, etc. Le métal, qui avant ce traitement était dur, cassant, facilement fusible, devient très doux, très malléable, attaquable aux outils et très difficile à fondre.

Il est probable que le moyen de communiquer à la fonte ces utiles propriétés était anciennement connu et pratiqué par quelques ouvriers habiles. Mais c'est Réaumur qui le premier, en 1722, publia sur cette question des recherches scientifiques : l'honneur de la découverte lui revient donc légitimement. Son travail, modèle de sagacité et de précision, comprend six Mémoires fort étendus, où il décrit en grand détail tout ce qui a rapport à cette industrie : moulage, construction et disposition des fours à recuire, effet de différents céments, etc. Le troisième Mémoire surtout est plein d'intérêt au point de vue chimique ; il mériterait d'être mieux connu. Sans chercher à établir une théorie complète et rationnelle, ce qui, au temps où il écrivait, eût été prématuré, Réaumur attribue l'adoucissement de la fonte à l'élimination partielle de ses impuretés, de ses *soufres,* sous l'influence des matières absorbantes au milieu desquelles on la chauffe [1]. On sait qu'il considérait l'acier et la fonte

[1] Le cément auquel Réaumur donnait la préférence était la poudre

elle-même comme résultant de la pénétration des *soufres* du charbon dans les pores du fer. Ainsi la fonte malléable était à ses yeux une espèce d'acier, et l'opération industrielle qui lui donne naissance se réduisait à une cémentation en sens inverse, à une *décémentation* pour ainsi dire. L'Ouvrage de Réaumur, intitulé *l'Art d'adoucir le fer fondu, ou l'art de faire des ouvrages de fer fondu aussi finis que de fer forgé,* a été publié à la suite du célèbre travail sur l'acier, en un Volume in-quarto, chez Michel Brunet, grand' salle du Palais, au Mercure galant (Paris, 1722).

L'industrie de la fonte malléable a reçu depuis cette époque un assez grand développement en France et en Angleterre; mais, malgré les perfectionnements qui s'introduisirent peu à peu dans les procédés de fabrication, l'histoire chimique de ce composé intéressant resta toujours à faire. Il en faut accuser sans doute l'insuffisance des anciennes méthodes analytiques. Du moins je n'ai pu trouver dans les Ouvrages spéciaux qu'une seule analyse de fonte malléable. Elle a été exécutée par Miller, et Stohmann la cite dans son dictionnaire de Chimie technique ([1]). Voici la traduction littérale du passage de Stohmann :

« Miller a trouvé dans une fonte faite avec de l'hématite du Lancashire, fonte blanche, très dure, cassante, à texture cristalline, et dans la fonte malléable qu'elle a fournie :

	Fontes	
	ordinaire.	malléable.
Graphite	0,583	0,434
Carbone combiné	2,217	0,446
Soufre	0,015	»
Silicium	0,951	0,409
Phosphore	traces	traces
Aluminium	traces	traces
Sable	0,502	»

d'os calcinés mélangée avec du charbon. Il reconnut aussi que le *safran de Mars* (peroxyde de fer) produit un effet très puissant et très rapide.

([1]) STOHMANN, *Encycl. Handbuch der Chemie*. Braunschweig, 1874; t. II, p. 751-752.

» Le poids spécifique de la fonte, égal à 7,684, s'était élevé, après l'adoucissement, à 7,718. »

Tel est, je le répète, le seul renseignement que j'aie eu en ma possession au sujet de la constitution chimique des fontes malléables. On en est donc réduit, quant à présent, à une opinion préconçue, appuyée du reste sur toutes les vraisemblances, à savoir que la fonte malléable est de la fonte privée, par oxydation, d'une partie de son carbone, et rapprochée par cela même de l'état d'acier ou de fer doux. C'est l'explication de Réaumur exprimée dans le langage scientifique moderne.

Presque toutes les publications qui ont rapport à la fonte malléable sont des énoncés de brevets. Je ne crois pas qu'il soit utile d'en donner ici la nomenclature assez longue, et je me bornerai à citer les expériences de MM. Tresca et Morin (1) et Lebasteur (2), sur les propriétés élastiques de ce métal, ainsi que la brochure de M. Brüll (3), excellente monographie à laquelle je renvoie ceux qui voudront étudier l'industrie dont il est question, avec tous les détails technologiques qu'elle comporte, et dans lesquels je ne puis entrer. Afin de résumer en quelques mots les faits qu'il est nécessaire de connaître pour l'intelligence du présent travail, je ferai seulement les remarques suivantes :

1° Toutes les fontes ne sont pas d'un emploi également avantageux ; ainsi les fontes trop grises, ou trop manganésifères, donnent de mauvais résultats. Les fabricants de fonte malléable recherchent principalement des fontes blanches ou truitées fournies par des minerais très purs.

---

(1) Tresca et Morin, *Ann. du Conservatoire des Arts et Métiers*, et Brüll, *loc. cit.*, p. 8.

(2) Lebasteur, *Les métaux à l'Exposition universelle de* 1878, 1 vol. Paris, Dunod, éditeur, p. 250.

(3) Brüll, *Étude sur la fonte malléable* (extrait des *Mém. de la Soc. des Ingénieurs civils*. Noblet et Baudry, 1863).

2° L'adoucissement de la fonte s'applique presque exclusivement à de petits objets, comme des clefs de serrure, des éperons, des boucles de harnais, etc. Au delà de $0^m,030$ à $0^m,035$ de diamètre l'opération réussit moins bien.

3° Le temps du recuit varie suivant la dimension des pièces et la qualité qu'on veut obtenir, depuis vingt-quatre heures jusqu'à six jours et même plus.

4° La température des fours est généralement le rouge cerise vif (1000° environ).

5° Le peroxyde de fer est à peu près le seul cément qui soit employé aujourd'hui. On se sert des minerais (hématite rouge, *red ore*) qui ont produit la fonte elle-même. Le minerai, broyé en grains, est stratifié par couches minces, avec les objets à recuire, dans de grands pots qu'on lute hermétiquement et qu'on empile sur la sole du four. On a soin de laisser refroidir complètement avant de défourner.

D'après les conseils et à l'instigation de M. L. Cailletet, je me suis proposé de déterminer la nature chimique de la fonte malléable, et de rechercher en quoi elle diffère de l'acier, du fer doux et de la fonte.

Pour atteindre ce but, deux ordres d'expériences étaient nécessaires. Il ne suffisait pas d'analyser la fonte avant et après sa transformation; il fallait encore examiner les changements survenus dans ses propriétés physiques. J'ai donc porté mon attention sur celles de ces propriétés qui sont susceptibles à la fois de la plus grande variation et de la mesure la plus précise, je veux parler des propriétés élastiques, en sorte que le programme de mon travail s'est trouvé ainsi tracé d'avance. Il s'agissait de soumettre au recuit des échantillons de fonte aussi nombreux, aussi dif-

férents que possible, et de faire varier méthodiquement :

La nature de la fonte,
Le temps du recuit,
La nature du cément,

en ayant soin, avant et après chaque recuit, de mesurer les propriétés élastiques les plus importantes de la fonte employée :

Charge de rupture,
Allongement avant rupture,
Limite d'élasticité ;

enfin, en exécutant pour chaque échantillon, recuit ou non recuit, l'analyse complète.

Ce programme, je me hâte de le dire, n'a pu être exécuté, d'un seul coup, dans toute son étendue. En raison du grand nombre de déterminations longues et difficiles qu'il comporte, j'ai dû remettre à un second travail, que je compte publier prochainement, le dosage du soufre et du phosphore.

Ces deux éléments sont, à vrai dire, des impuretés de la fonte, dont les véritables parties constituantes, outre le fer, sont le carbone, le silicium, et aussi le manganèse. Je me suis donc attaché de préférence à ces derniers corps.

Je réserve également pour un prochain Mémoire des expériences, actuellement en cours d'exécution, sur l'influence de la température, sur le recuit dans différents gaz simples et composés ([1]) et sur la carburation maxima et minima du fer, question que M. Boussingault a traitée déjà avec une haute compétence.

Il m'eût été presque impossible de mener à bien une telle étude, sans le concours obligeant et éclairé que m'a

([1]) On trouvera déjà dans le présent Mémoire quelques expériences appartenant à cette série.

prêté M. Dalifol, qui a bien voulu faire préparer et recuire, dans son usine du quai de Jemmapes, les pièces de fonte dont j'avais besoin. Ces opérations ont été conduites avec un soin spécial par M. Hubert, l'habile directeur de l'usine.

La partie chimique du travail a été commencée au laboratoire de M. H. Sainte-Claire Deville, à l'École Normale supérieure, et continuée dans le laboratoire de M. le professeur Forthomme, à la Faculté des Sciences de Nancy.

Quant aux essais par traction, j'ai eu l'heureuse fortune d'être autorisé par M. Marié, ingénieur en chef du matériel, et par M. Lebasteur, ingénieur chargé du contrôle des travaux extérieurs à la Compagnie Paris-Lyon-Méditerranée, à les exécuter dans les ateliers de cette Compagnie. M. L. Neel, directeur du Bureau des essais, m'a aidé constamment de sa personne dans ces recherches fort délicates. Je prie tous ces Messieurs de recevoir ici l'expression de ma sincère reconnaissance.

Le présent Mémoire se divise en six Chapitres :

Chapitre I : Plan général des expériences. Exposé des méthodes.

Chapitre II : Recuit de la fonte dans l'hématite.

Chapitre III : Recuit dans différents céments.

Chapitre IV : Recuit dans des milieux gazeux.

Chapitre V : Expériences sur le recuit de l'acier.

Chapitre VI : Description et emploi d'un four à hautes températures.

CHAPITRE I.

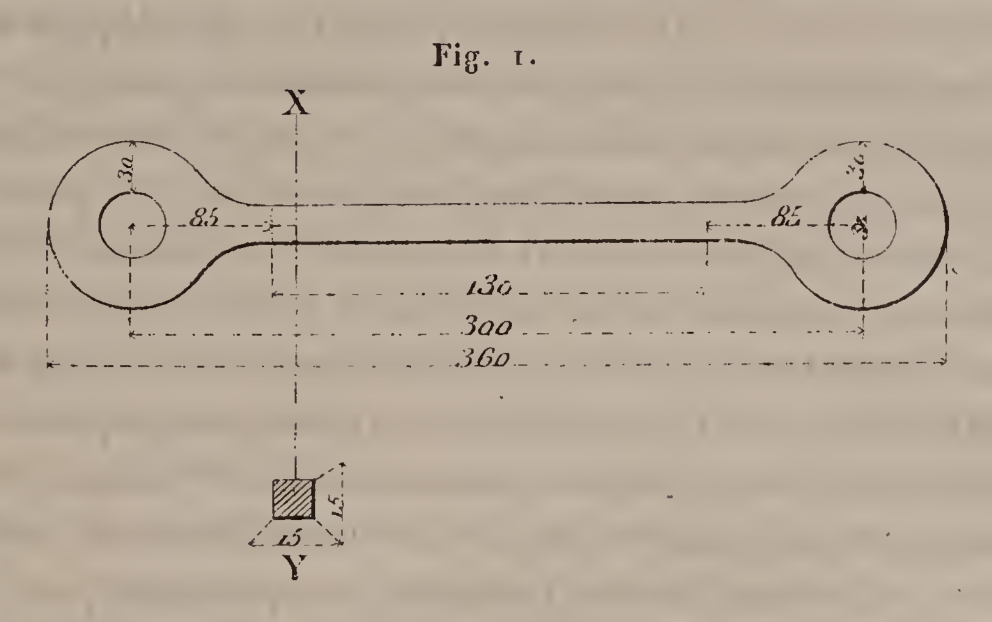
PLAN GÉNÉRAL DES EXPÉRIENCES. EXPOSÉ DES MÉTHODES.

Les diverses espèces de fonte dont j'ai fait usage ont été fondues au creuset et coulées en sable, avec toutes les attentions nécessaires, sous forme de barreaux d'épreuve

(*fig.* 1). La gueuse choisie était truitée, à un tiers de grise environ.

Afin d'assurer la plus grande homogénéité possible à la matière, on avait soin de couler à la fois, et dans une seule opération, tous les barreaux d'une même sorte de fonte, destinés aux expériences.

Fig. 1.



L'une de ces éprouvettes, prise au hasard et devant servir de témoin, était essayée et analysée sans subir aucun recuit. Les autres étaient disposées dans le cément, et recuites pendant le temps convenable.

Pour certains essais, et en particulier pour le recuit dans les gaz, j'ai fait faire de petites éprouvettes de fonte, composées d'une partie prismatique terminée par deux cylindres. L'acier et le fer doux étaient façonnés sur le tour en barreaux cylindriques à têtes filetées.

1° *Essai à la traction.*— Avant de procéder aux essais, il était indispensable d'amener les éprouvettes à un calibre exact. Cette opération, très facile pour le fer doux, l'acier ou la fonte malléable, présentait au contraire, pour les barreaux témoins en fonte brute, d'assez grandes difficultés. On était obligé d'employer une meule en corindon, manœuvrée par un ouvrier très adroit, car de pareils barreaux sont d'une extrême dureté, et en même temps d'une fragilité excessive.

L'éprouvette étant calibrée, et sa section exactement déterminée au sphéromètre, on polissait parfaitement l'une de ses faces, puis l'on y traçait, avec un burin en diamant monté sur une machine à diviser, deux traits aussi fins que possible, séparés par un intervalle de $0^m,1$. On attelait alors le barreau à la grande machine verticale de la Compagnie de Lyon. Cette machine permet de développer sans aucune secousse, et de maintenir pendant des journées entières, des tractions allant depuis 1^{kg} jusqu'à 100 tonnes. Elle est tellement sensible qu'un poids de 5^{gr}, placé à l'extrémité du fléau qui sert à mesurer les charges, le fait trébucher nettement. On commençait par fixer invariablement l'éprouvette, au moyen d'une traction de 1^{kg} par millimètre carré, et l'on visait les deux traits de repère avec les lunettes d'un excellent cathétomètre de Froment, dont le tambour micrométrique donne les millièmes de millimètre par lecture directe. Cela fait, on appliquait progressivement des tractions croissantes jusqu'à la rupture ([1]), et, chaque fois qu'on avait ajouté 1^{kg} de plus par millimètre carré, on lisait de nouveau au cathétomètre l'intervalle des repères. Prenant pour abscisses les charges successives, rapportées à l'unité de section, et pour ordonnées les allongements observés, on construisait une courbe ([2]), dont la forme indiquait la position de la limite élastique. Au reste on avait grand soin de vérifier, de temps à autre, si cette limite était dépassée en déchargeant l'éprouvette, et en observant si elle avait acquis un allongement permanent.

Il est aisé de juger combien toutes ces opérations sont

([1]) La fonte malléable, de même que l'acier, acquiert dans ces circonstances une aimantation permanente assez forte.

([2]) Ces courbes permettent de déterminer le travail élastique et le travail total par une simple quadrature. Je ne pouvais songer à les reproduire dans ce Mémoire; il aurait fallu pour cela y joindre un véritable atlas de Planches. Je me suis contenté de citer tous les chiffres obtenus, ce qui revient au même.

délicates, en raison surtout des lectures multipliées qu'elles exigent. Nous nous sommes appliqués, M. Neel et moi, à y mettre la plus grande exactitude. Je crois qu'on peut compter sur les nombres trouvés, à moins de 1^{kg} près pour la charge de rupture et la limite élastique, et bien certainement à moins de $\frac{1}{100}$ de millimètre près pour les allongements.

Les propriétés élastiques d'un métal, déterminées avec la précision que je me suis efforcé d'atteindre, offrent assurément beaucoup d'intérêt, et fournissent des termes précieux de comparaison; mais il faut avouer que ces propriétés sont fonction de tant de circonstances imparfaitement connues encore, qu'il serait peut-être imprudent d'en faire la base de déductions trop absolues. Toutefois, je n'avais à ma disposition que ce seul moyen de mesurer ce que l'on pourrait appeler les *qualités métalliques* de la fonte malléable, et je n'ai pas cru pouvoir me dispenser d'y avoir recours.

2° *Prise d'échantillon.* — La rupture du barreau d'épreuve s'étant produite, on procédait à la prise d'essai en détachant, soit au burin, soit à la machine à mortaiser, des tranches parallèles à la section de rupture, et conséquemment perpendiculaires à l'axe de l'éprouvette. De toutes les opérations que j'ai dû effectuer dans le cours de ces recherches, celle-là est peut-être la plus importante, mais c'est aussi malheureusement la plus sujette à erreur. La fonte malléable, comme on le verra, est loin d'être un métal homogène; il en résulte que, si la prise d'essai était tant soit peu négligée, les analyses pourraient être faussées gravement. J'ai fait de mon mieux pour triompher de cette difficulté, et j'espère avoir réussi à l'éviter autant que cela était possible.

3° *Analyses.* — Dans les fontes, fers et aciers, avant et après recuit, j'ai dosé :

Le *carbone* sous ses deux états (carbone combiné et graphite);

Le *silicium*;

Le *manganèse* (dans les barreaux témoins seulement).

Le *cuivre* a été recherché qualitativement dans les fontes témoins.

a. Carbone. — Le dosage du carbone a été effectué par la méthode de M. Boussingault, fondée sur l'emploi du bichlorure de mercure (¹). Je l'ai appliquée avec quelques petites modifications tout à fait insignifiantes. Ainsi je mettais dans une capsule de porcelaine à fond rond, de 200^{cc} de capacité, 1^{gr} de fonte avec 20^{gr} de bichlorure de mercure (²) (ou bien $1^{gr},5$ d'acier avec 30^{gr} de bichlorure) et 60^{cc} d'eau. Je remuais de temps à autre avec une baguette de verre, dont l'extrémité était aplatie en bouton. Au bout de trente-six heures au plus, à la température ordinaire, l'attaque était complète. Le chauffage et la digestion avec l'acide chlorhydrique se faisaient dans la capsule même, et j'évitais ainsi les pertes par transvasement, qui peuvent avoir lieu quand on fait l'attaque dans un mortier. La matière étant sur le filtre, je la lavais à l'eau bouillante jusqu'à ce que le sulfocyanure de potassium ne donnât plus la moindre coloration rose. Cela exigeait en général quatorze ou quinze lavages, et malgré cette précaution il m'est arrivé rarement d'avoir des cendres tout à fait blanches, tant les dernières traces de fer sont fortement retenues par le carbone.

J'introduisais la matière bien sèche et encore chaude dans les nacelles, sans tenir compte des quelques poussières qui restent adhérentes au filtre quand on l'a froissé entre les doigts à plusieurs reprises. M. Boussingault a montré que l'erreur que l'on commet ainsi est complètement

---

(¹) Boussingault, *Dosage du carbone dans le fer, la fonte et l'acier* (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 4ᵉ série, t. XIX, p. 90).

(²) On doit pulvériser soi-même le bichlorure de mercure en se couvrant le nez et la bouche d'un linge mouillé. Celui qu'on trouve dans le commerce, réduit en poudre, contient toujours de petits fragments de verre qui sont fort gênants pour la suite de l'analyse.

inappréciable. D'ailleurs toutes mes analyses, étant faites de la même manière, sont rigoureusement comparables entre elles. Je me servais de nacelles en porcelaine de Saxe, qui sont légères, commodes, et qui varient de poids beaucoup moins que le platine.

L'appareil producteur d'hydrogène était monté avec du tube de plomb, sans aucun caoutchouc. Le gaz, purifié par son passage à travers une lessive alcaline et un flacon plein de potasse en morceaux, traversait ensuite un tube en porcelaine chauffé au rouge et contenant du cuivre, puis un tube en U garni de petits fragments de potasse, enfin une éprouvette remplie de soude caustique récemment fondue. Cette dernière éprouvette portait un robinet de verre qui servait à régler le dégagement du gaz; de plus, en fermant ce robinet, je maintenais toute la partie antérieure de mon appareil constamment remplie d'hydrogène pur et sec. Je n'avais donc chaque fois qu'à chasser l'air du tube renfermant les nacelles, ce qui ne demandait qu'une demi-heure. La vitesse du courant gazeux qui m'a paru la plus convenable est d'à peu près trente bulles par minute à la sortie.

Après la volatilisation du chlorure de mercure et la pesée des nacelles, on les portait au rouge dans le moufle pendant quelques instants. Il est infiniment probable que le carbone, qui refuse de brûler dans ces conditions et qui exige le concours de l'oxygène pur, existait dans la fonte à l'état libre, quoique, à vrai dire, on rencontre certaines variétés de fonte malléable dans lesquelles il est à peine apparent. Ce carbone se comportant, à l'analyse, comme le graphite des fontes grises, je l'ai désigné constamment sous ce nom, pour éviter les périphrases. Mais j'ai institué des expériences qu'on trouvera plus loin, dans le but de savoir jusqu'à quel point le graphite véritable s'en distingue ou s'en rapproche.

b. Silicium. — Ici encore, c'est le procédé de M. Bous-

singault que j'ai utilisé, tel qu'il est décrit par ce savant chimiste dans son Mémoire sur la *Transformation du fer en acier par la cémentation* ([1]). Ce procédé, extrêmement précis et d'une simplicité fort élégante en théorie, est loin d'être aussi aisé à pratiquer qu'on pourrait le croire à première vue, surtout quand il s'agit de faire une série nombreuse d'analyses; on est exposé en effet à se heurter à quatre écueils principaux :

1° La fonte, le fer, l'acier, en petits fragments, ont une grande tendance à adhérer au fond des nacelles pendant l'oxydation au moufle. Une fois que cet effet s'est produit, il est presque impossible d'y porter remède. C'est surtout pour les aciers et les fontes témoins que cet inconvénient est à craindre.

2° Il est essentiel que le courant de gaz chlorhydrique soit parfaitement réglé. S'il est trop lent, l'opération est interminable; s'il est trop rapide, on perd de la silice par entraînement.

3° Le tube de platine, où se fait la volatilisation du peroxyde de fer, est sujet à s'obstruer par une sorte de tampon de perchlorure qui se dépose dans la partie froide. Une pression assez considérable s'établit alors dans l'appareil, et, quand on débouche le tube, le courant tumultueux qui prend naissance tout à coup entraîne la silice.

4° Enfin, j'ai observé nombre de fois qu'à la fin de l'analyse on a beaucoup de peine à retirer la nacelle, qui reste collée au tube de platine par une portion notable de sa surface inférieure.

Pour obvier à ces diverses causes d'erreur, voici comment j'opère.

La fonte, en petits morceaux (mais non en poudre), est pesée dans une nacelle mince en platine, de $0^m,06$ de long, $0^m,01$ de large et $0^m,01$ de profondeur. On chauffe d'abord

([1]) Boussingault, *Études sur la transformation du fer en acier par la cémentation* (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. V, p. 145).

une dizaine de minutes au chalumeau à gaz, en remuant fréquemment avec un fil de platine ([1]). La fonte étant oxydée bien uniformément à sa surface, on porte la nacelle dans un moufle chauffé au rouge très vif, et on l'y

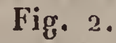


Fig. 2.

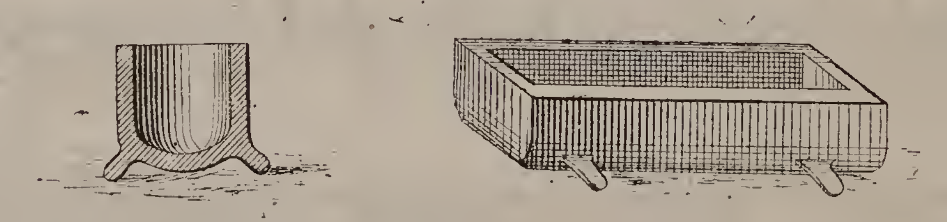
maintient jusqu'à ce que le poids n'augmente plus, en une heure, que de $0^{gr},001$ ou $0^{gr},002$. Il faut avoir soin de remuer encore trois ou quatre fois les morceaux de fonte pendant la première heure du chauffage, après quoi on laisse l'oxydation se faire toute seule, sans qu'on ait besoin de s'en occuper ([2]).

([1]) Cette pratique m'a été conseillée par M. Charpentier, chimiste au laboratoire du Comité d'Artillerie.

([2]) J'ai indiqué, dans le cours du Mémoire, la quantité d'oxygène ab-

On dispose la nacelle contenant le métal oxydé dans une autre nacelle plus grande servant de chariot. Celle-ci doit avoir $0^m,07$ de longueur avec une largeur et une profondeur de $0^m,012$ (les mesures étant prises intérieurement). L'épaisseur des parois est de $0^m,001$. De plus, ce chariot est muni vers ses extrémités de quatre pointes, adaptées par soudure autogène, et qui ont $0^m,002$ de longueur. Après avoir recouvert la nacelle d'une lame de platine qui pénètre un peu dans le chariot et qui s'appuie sur ses bords, on glisse le tout dans le tube où doit avoir lieu la volatilisation de l'oxyde de fer. Ce tube est aussi en platine; il a $0^m,35$ de long, $0^m,018$ à $0^m,020$ de diamètre intérieur, et au moins $0^{mm},5$ d'épaisseur de paroi. L'appareil est monté comme l'indique la figure.

Fig. 3.



A est un ballon de 3^{lit}, en verre assez fort, rempli aux deux tiers de sel marin fondu ou de sel gemme. Il porte un bouchon à l'émeri percé de deux trous, qui livrent passage : 1° à un tube en S; 2° au tube communicant d'un petit laveur de Cloëz, B, contenant de l'acide sulfurique pur. Un entonnoir à robinet C débite *goutte à goutte* de l'acide sulfurique pur dans le tube en S. Le dégagement de gaz a lieu à froid; quand tout le sel marin est recouvert par l'acide, on chauffe très doucement le ballon, vers 80° au plus. La vitesse du courant gazeux étant d'une bulle par seconde à peu près, un ballon de 3^{lit} suffit pour quinze analyses.

---

sorbée lors de chaque analyse. La moyenne est de 0,386, chiffre un peu plus fort que celui que donne M. Boussingault.

Il est nécessaire de porter le tube de platine à la plus haute température possible. Le fourneau dont je me sers est tout bonnement un creuset ([1]) dont on a enlevé le fond et qu'on a percé de deux trous vers le milieu de sa hauteur. On dispose au-dessous un chalumeau de Schlœsing, muni d'un bec en éventail et alimenté d'air par une trompe. L'extrémité du tube de platine par où entre le gaz chlorhydrique est refroidie à l'aide d'un courant d'eau continu; l'autre bout du tube dépasse de $0^m,005$ à $0^m,006$ seulement la paroi extérieure du creuset. Grâce à cette disposition très simple, l'air, ayant accès dans le tube, décompose le perchlorure de fer à mesure qu'il se forme, et l'on voit se déposer peu à peu de grandes et belles lames de peroxyde cristallisé, qu'on détache de temps à autre, et qui laissent toujours un libre passage au courant d'acide chlorhydrique. On n'est du reste nullement incommodé par les vapeurs qui se dégagent. Quand il ne se forme plus de cristaux, l'analyse est terminée. Les miennes duraient ordinairement de dix à douze heures, et quelquefois plus; mais l'appareil une fois réglé peut fonctionner jour et nuit sans interruption et presque sans surveillance. Pour retirer la nacelle, on se sert d'une tige de fer pointue, qu'on introduit entre ses parois et celles du tube; la nacelle n'étant supportée que par quatre points, on la détache aisément. Il ne reste plus alors qu'à peser la silice, après l'avoir mise au moufle pendant quelques instants pour chasser l'acide chlorhydrique et l'humidité qu'elle aurait pu condenser pendant son refroidissement dans le tube. La pesée se fait, bien entendu, dans un étui de verre.

c. *Manganèse.* — Pour doser le manganèse, j'ai fait usage de la méthode de M. A. Leclerc ([2]), qui consiste à

([1]) Hauteur, $0^m,20$. Diamètre intérieur au niveau des trous, $0^m,10$.

([2]) A. Leclerc, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXV, p. 1209.

transformer le manganèse en composé rose par le bioxyde de plomb et à titrer avec une liqueur de nitrate mercureux. Ce procédé était non seulement le plus exact, mais encore le seul que je pusse appliquer, car les fontes que j'étudiais ne renferment que des proportions de manganèse tout à fait minimes.

Détermination du titre de la liqueur. — J'ai pesé $0^{gr},2974$ d'oxyde salin Mn^3O^4 (1), correspondant à $0^{gr},2143$ de manganèse métallique. Je l'ai dissous dans 5^{cc} d'acide sulfurique pur, à l'aide de quelques cristaux d'acide oxalique, et j'en ai fait 1^{lit}.

D'autre part, j'ai fait dissoudre 5^{gr} environ de nitrate de protoxyde de mercure cristallisé dans 1^{lit} d'eau acidulée par quelques gouttes d'acide azotique. J'ai mesuré 10^{cc} de la solution de manganèse, contenant $0^{gr},002143$ de manganèse métallique. Après la transformation en composé rose, qui a été opérée avec les précautions qu'indique M. Boussingault, j'ai transvasé dans une éprouvette, jaugée à 150^{cc}. J'ai agité avec le plus grand soin et j'ai abandonné l'éprouvette au repos pendant une demi-heure à la température ordinaire et pendant une autre demi-heure dans un courant d'eau froide. Enfin j'ai pris deux essais de 50^{cc} chacun, que j'ai décolorés avec la liqueur mercureuse. Il a fallu

I	$2^{cc},95$
II	$2^{cc},95$

Lorsque tous les dosages ont été terminés, j'ai constaté de nouveau le titre de la liqueur. Pour $0^{gr},002143$ de manganèse, il a fallu :

III	$2^{cc},65$
IV	$2^{cc},60$
Moyenne....	$2^{cc},62$

(1) Provenant d'un échantillon de bioxyde de manganèse d'une pureté absolue, que j'avais préparé spécialement pour cet objet.

Les calculs ont été faits en prenant pour le titre vrai la moyenne entre $2^{cc},95$ et $2^{cc},62$, c'est-à-dire $2^{cc},785$. Il en résulte que 1^{cc} de mon nitrate de mercure équivalait à $0^{gr},000769$ de manganèse métallique.

Les ballons, pipettes et burettes dont je me suis servi ont été construits par M. Fr. Mohr. M. Forthomme en a vérifié autrefois la graduation, qu'il a trouvée parfaitement juste.

d. Recherche du cuivre. — J'ai cherché le cuivre à la façon ordinaire, par le prussiate jaune [1], après dissolution de la fonte dans un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique, précipitation du fer par l'ammoniaque et neutralisation exacte de la liqueur filtrée. Presque toutes mes fontes contiennent des traces de cuivre, quelques-unes même une quantité presque dosable ; mais la détermination quantitative n'aurait guère offert d'intérêt. En même temps que les flocons bruns de cyanoferrure de cuivre, on a observé un autre précipité blanc rose, qui restait fort longtemps en suspension et rendait la liqueur opaline. Ce trouble est dû au manganèse, ainsi que je m'en suis assuré : je le signale parce qu'il pourrait facilement induire en erreur dans certains cas.

Pour compléter ces détails préliminaires, je dirai que toutes les pesées sans exception, même celles des échantillons à analyser, ont été faites avec une balance qui ne servait qu'à cet usage. L'équilibre parfait ayant été établi avec 30^{gr} dans chaque plateau, l'addition de $0^{gr},001$ faisait parcourir à l'aiguille 5^{div} du cadran ; $0^{mgr},5$ donnait $2^{div},5$. Dans ces limites, l'amplitude des oscillations était donc rigoureusement proportionnelle à la charge, et $0^{mgr},1$ correspondait à $0^{div},5$. J'ai répété cet essai à plusieurs reprises, à des époques différentes, et j'ai toujours eu le même résultat.

---

(1) BOUSSINGAULT, *loc. cit.*, p. 209.

Sur le plateau de gauche, on mettait un poids de 20^{gr} et un poids de 10^{gr}, lesquels n'étaient jamais ni enlevés ni déplacés. L'autre plateau recevait la nacelle à peser, vide ou contenant la substance; on établissait l'équilibre avec des poids jusqu'à ce que la différence des chemins parcourus par l'aiguille de part et d'autre du zéro fût de 2^{div} au plus. Il n'y avait donc à estimer chaque fois que $0^{mgr},4$ au maximum, ce qu'on pouvait faire en toute sûreté, vu la proportionnalité constatée plus haut.

De plus, la charge demeurant constante, la sensibilité de l'instrument restait toujours la même. Je crois ce système plus exact que l'emploi des cavaliers, et il est incontestablement plus commode.

Voici, par exemple, le Tableau des pesées exécutées pour le dosage du silicium dans la fonte de Toga (barreau témoin) :

30^{gr} = nacelle vide +	$3^{gr},4112$
= nacelle + fonte +	2,4112
Fonte employée..	1,0000

Après oxydation au moufle pendant onze heures :

30^{gr} = nacelle vide +	$3^{gr},4112$
= nacelle + fonte oxydée +	2,0331
Fonte oxydée....	1,3781
Oxygène absorbé.	0,3781

Après volatilisation de l'oxyde de fer :

30^{gr} = nacelle vide +	$3^{gr},4066$
= nacelle + silice +	3,3946
Silice..........	0,0120
$0^{gr},0120 \times 0,467$ = silicium..	0,0056

CHAPITRE II.

RECUIT DANS L'HÉMATITE.

A. — Propriétés et composition des barreaux témoins.

Mes études ont porté sur neuf espèces de fontes, à savoir :

1,	la fonte	DP;	6,	la fonte	LD;
2,	»	Lorn;	7,	»	LM;
3,	»	UHM;	8,	»	Lm;
4,	»	de Toga;	9,	»	LS.
5,	»	MO;			

J'ai exécuté en outre quelques essais sur le fer forgé d'Undervilliers.

1. *Fonte DP*, fabriquée à l'usine de Saint-Louis, près de Marseille, spécialement pour la maison Dalifol.

ESSAI A LA TRACTION [1].

C.	A.	C.	A
1.....	0	9.....	20
2.....	0	10.....	25
3.....	0	11.....	30
4.....	0	12.....	33
5.....	0	13.....	37
6	5	14.....	40
7.....	10	15.....	44
8.....	15	16.....	48

Rupture entre 16^{kg} et 17^{kg}.

(1) Dans ce Tableau et dans tous les suivants, la lettre C désigne les charges exprimées en kilogrammes par millimètre carré de section, et la lettre A les allongements exprimés en millièmes de millimètre pour une longueur utile de 100^{mm}.

ANALYSES.

Dosage du carbone. — Matière employée, 1^{gr}. Carbone combiné, 0,0294. Graphite, traces.

Dosage du silicium. — Matière employée, 1^{gr}. Oxygène absorbé, $0^{gr},365$. Silice dosée, $0^{gr},0097$. Silicium, $0^{gr},00453$.

Dosage du manganèse. — Matière employée, $0^{gr},5$. Liqueur de mercure : I, $0^{cc},85$; II, $0^{cc},80$; moyenne, $0^{cc},82$. Manganèse dans 1^{gr} de fonte DP, $0^{gr},00126$.

Traces de cuivre.

2. *Fonte Lorn,* provenant d'Ulverstone (Lancashire), où on la retire d'une hématite rouge à gangue quartzeuse. Fabriquée dans de petits hauts-fourneaux, au bois et à l'air froid. Elle est considérée comme une des meilleures fontes pour malléable.

ESSAI A LA TRACTION.

C.	A.	C.	A.
1.....	0	6.....	40
2....	0	7.....	45
3.....	10	8.....	50
4.....	20	9.....	rupture
5 ...	30		

ANALYSES.

Dosage du carbone. — Matière employée, 1^{gr}. Carbone combiné, 0,0327. Graphite, 0.

Dosage du silicium. — Matière employée, 1^{gr}. Oxygène absorbé, 0,362. Silice dosée, 0,0065. Silicium, 0,00304.

Dosage du manganèse. — Matière employée, $0^{gr},5$. Liqueur de mercure : I, $0^{cc},20$; II, $0^{cc},15$; moyenne, $0^{cc},17$. Manganèse dans 1^{gr} de fonte Lorn, 0,00026.

La fonte Lorn ne contient pas de cuivre.

3. *Fonte UHM.* — Même provenance et même minerai que Lorn, mais fabriquée au coke et à l'air chaud.

C.	A.	C.	A.
1.....	0	11.....	25
2.....	0	12.....	32
3.....	0	13.....	38
4.....	0	14.....	45
5.....	0	15.....	52
6.....	0	16.....	64,5
7.....	0	17.....	73
8.....	0	18.....	86
9.....	15	19.....	rupture
10.....	20		

ANALYSES.

Dosage du carbone. — Matière employée, 1^{gr}. Carbone combiné, **0,0312**. Graphite, **traces**.

Dosage du silicium. — Matière employée, 1^{gr}. Oxygène absorbé, 0,390. Silice dosée, 0,0193. Silicium, **0,00901**.

Dosage du manganèse. — Matière employée, 1^{gr}. Liqueur de mercure, I, 0^{cc},40; II, 0^{cc},40. Manganèse dans 1^{gr}, **0,00061**.

4. *Fonte de Toga* (Corse), préparée au bois avec le fer oligiste de l'île d'Elbe.

ESSAI A LA TRACTION.

Rupture à 7^{kg}, sans aucun allongement.

ANALYSES.

Dosage du carbone. — Matière employée, 0,9965. Carbone combiné, 0,0350, soit, pour 1^{gr}, **0,0351**; graphite, **0,0002**, soit, pour 1^{gr}, 0,0002; carbone total, **0,0353**.

Dosage du silicium. — Matière employée, 1^{gr}. Oxygène absorbé : I, 0,378; II, 0,376. Silice dosée : I, 0,0120; II, 0,0120. Silicium, **0,00560**.

Dosage du manganèse. — Matière employée, 0^{gr},5. Liqueur de mercure : I, 1^{cc},0; II, 1^{cc},05; moyenne, 1^{cc},02. Manganèse dans 1^{gr}, **0,00157**.

Quantité appréciable de cuivre.

5. *Fonte MO.* — C'est la variété grise de la fonte de Toga, qualité supérieure pour moulage.

ESSAI A LA TRACTION.

C.	A.	C.	A.
1.....	0	9.....	95
2.....	0	10.....	125
3.....	10	11.....	155
4.....	20	12....	190
5.....	30	13.....	255
6.....	40	14....	300
7.....	50	15....	405
8.....	95		

Rupture entre 15kg et 16kg avec un allongement de 410.

A 10kg, allongement permanent : 65. Limite élastique entre 7kg et 8kg.

ANALYSES.

Dosage du carbone. — Matière employée, 0gr,9590. Carbone combiné, 0,0075, soit, pour 1gr, **0,0078**; graphite (bien cristallisé), 0,0277, soit, pour 1gr, **0,0289**; carbone total, **0,0367**.

Dosage du silicium. — Matière employée, 1gr. Oxygène absorbé, 0,362. Silice dosée, 0,0390. Silicium, **0,01821**.

Dosage du manganèse. — Matière employée, 0gr,5. Liqueur de mercure : I, 1cc,60; II, 1cc,50; moyenne, 1cc,55. Manganèse dans 1gr, **0,00238**.

Proportion de cuivre fort notable.

6. *Fonte LD.* — Mélange à parties égales des fontes Lorn et DP.

ESSAI A LA TRACTION.

C.	A.	C.	A.
1.....	0	9....	39
2.....	10	10....	41
3.....	20	11.....	51
4.....	25	12....	55
5.....	30	13.....	60
6....	35	14....	65
7.....	37	15.....	80 rupture.
8.....	38		

ANALYSES.

Dosage du carbone. — Matière employée, 0,9188. Carbone combiné, 0,0280, soit, pour 1gr, **0,0304**; graphite, 0,0011, soit, pour 1gr, **0,0012**; carbone total, **0,0316**.

Dosage du silicium. — Matière employée, 1gr. Oxygène absorbé, 0,341. Silice dosée, 0,0079. Silicium, **0,00369**.

Dosage du manganèse. — Matière employée, 0gr,5. Liqueur de mercure : I, 0cc,70 ; II, 0cc,65 ; moyenne, 0cc,67. Manganèse dans 1gr, **0,00103**.

7. *Fonte LM.* — 25kg de fonte Lorn fondus avec 5kg d'un ferromanganèse de Terrenoire.

L'essai par traction n'a pu avoir lieu : tous les barreaux se sont brisés spontanément dans le moule, sauf un seul, qu'on a destiné au recuit.

ANALYSES.

Dosage du carbone. — Matière employée, 0gr,9880. Carbone combiné, 0,0375, soit, pour 1gr, **0,0379**. Graphite, **0**.

Dosage du silicium. — Matière employée, 1gr. Oxygène absorbé, 0,375. Silice dosée, 0,0106. Silicium, **0,00495**.

Dosage du manganèse. — Matière employée, 0gr, 2. Liqueur de mercure : I, 4cc,65 ; II, 4cc,65. Manganèse dans 1gr, **0,01788**.

8. *Fonte Lm.* — Lorn truitée, additionnée de 5 pour 100 de ferromanganèse.

ESSAI A LA TRACTION.

Rupture à 6kg sans allongement.

ANALYSES.

Dosage du carbone. — Matière employée, 1gr. Carbone combiné, **0,0330**. Graphite, **0**.

Dosage du silicium. — Ce dosage a été manqué.

Dosage du manganèse. — Matière employée, 0gr,5. Liqueur de mercure : I, 2cc,50 ; II, 2cc,55 ; moyenne, 2cc,52. Manganèse dans 1gr, **0,00388**.

9. *Fonte LS.* — Lorn truitée, mélangée avec 5 pour 100 d'un alliage de Terrenoire, tenant environ 20 pour 100 de manganèse et 10 pour 100 de silicium.

ESSAI A LA TRACTION.

C.	A.	C.	A.
1.....	0	7.....	0
2.....	0	8.....	10
3.....	0	9.....	20
4.....	0	10.....	25
5.....	0	11.....	rupture
6.....	0		

A 10^{kg} pas d'allongement permanent.

ANALYSES.

Dosage du carbone. — Matière employée, 0^{gr}, 9866. Carbone combiné, 0,0289, soit, pour 1^{gr}, **0,0294**; graphite, 0,0051, soit, pour 1^{gr}, **0,0051**; carbone total, **0,0345**.

Dosage du silicium. — Matière employée, 1^{gr}. Oxygène absorbé, 0,381. Silice dosée, 0,0165. Silicium, **0,00770**.

Dosage du manganèse. — Matière employée, 0^{gr}, 5. Liqueur de mercure : I, 1^{cc},05; II, 1^{cc},0; moyenne, 1^{cc}, 02. Manganèse dans 1^{gr}, **0,00157**.

10. *Fer forgé d'Undervilliers* (Suisse). — Ce fer m'a été donné par M. Lebasteur. Il est préparé avec d'excellentes fontes au bois et affiné au bas foyer; on va voir qu'il est d'une pureté presque parfaite. Je ne l'ai pas soumis à l'essai par traction.

ANALYSES.

Dosage du carbone. — Matière employée, 1^{gr}, 5. Carbone combiné, 0,0025, soit, pour 1^{gr}, **0,00166**; Graphite, **0**.

Dosage du silicium. — Le dosage rigoureux du silicium dans le fer d'Undervilliers est à peu près impossible, à cause d'une certaine quantité de scorie interposée, qui reste dans la nacelle,

à la fin de l'analyse, sous forme de petites masses à moitié fondues. C'est donc sous toutes réserves que je donne l'analyse suivante, qui m'a inspiré le plus de confiance :

Matière employée, 1gr. Oxygène absorbé, 0,397. Silice dosée, 0,0010. Silicium, 0,00047.

Recherche du manganèse. — On a traité 0gr,5 de ce fer par l'acide azotique et le bioxyde de plomb : la liqueur est restée tout à fait incolore. Le fer d'Undervilliers est donc exempt de manganèse.

En résumé, toutes les fontes que j'ai étudiées contiennent, à peu de chose près, la même proportion de carbone total (0,0312 à 0,0379 par gramme) [1]. Le silicium varie entre 0,00304 et 0,01821, le manganèse entre 0,00026 et 0,01788. Par un heureux et assez singulier hasard, le mélange que j'ai appelé LS se trouve avoir presque exactement la composition de la fonte de Toga, ce qui rend la comparaison entre ces deux fontes particulièrement intéressante.

Au point de vue des essais par traction, on remarquera surtout l'excellente qualité de la fonte UHM, comparée à Lorn.

J'ai déterminé la limite élastique de la fonte MO. C'est, je crois, jusqu'à présent, la seule fonte non recuite pour laquelle ce genre d'essai ait fourni un résultat bien précis.

B. — Recuit dans l'hématite.

Trois barreaux de chaque espèce de fonte ont été recuits simultanément, l'un pendant trente-six heures, l'autre pendant soixante-douze heures, un troisième enfin pendant cent quarante-quatre heures, dans les conditions

---

(1) La fonte DP fait exception; elle n'en renferme que 0,0294. C'est donc une fonte très peu carburée.

d'une fabrication normale. L'hématite employée est le minerai même des fontes Lorn et UHM. En voici l'analyse :

Sesquioxyde de fer...........	86,34
Oxyde de manganèse...........	traces
Carbonate de chaux...........	3,56
Quartz et silicates insolubles.....	8,32
Magnésie.....................	traces
Soufre et acide phosphorique ...	traces
Eau, matières volatiles et perte...	1,78
	100,00

1. *Fonte DP.* — *a.* Barreau recuit trente-six heures.

ESSAI A LA TRACTION.

C.	A.	C.	A.
1.....	0	22.....	102
2.....	0	23.....	111
3.....	10	24.....	120
4.....	15	25.....	131
5.....	26	26.....	139
6.....	35	27.....	146
7.....	40	28.....	151
8.....	43	29.....	160
9.....	45	30.....	170
10.....	47	31.....	180
11.....	49	32.....	195
12.....	52	33.....	225
13.....	55	34.....	272
14.....	59	35.....	305
15.....	63	36.....	380
16.....	68	37.....	430
17.....	73	38.....	500
18.....	80	39.....	557
19.....	87	40.....	630
20.....	92	41.....	665 rupture.
21.....	98		

Allongement permanent : à 22^{kg}, 0 ; à 27^{kg}, 11. Limite élastique entre 22^{kg} et 27^{kg}.

ANALYSE.

Dosage du carbone. — Matière employée, 0,9590. Carbone combiné, 0,0205, soit, pour 1^{gr}, **0,0213** ; graphite, 0,0045, soit, pour 1^{gr}, **0,0047** ; carbone total, **0,0260**.

b. Barreau recuit soixante-douze heures.

ESSAI A LA TRACTION.

C.	A.	C.	A.
1.....	0	25.....	227
2.....	5	26.....	265
3.....	10	27.....	325
4.....	15	28.....	400
5.....	20	29.....	470
6.....	25	30.....	550
7.....	30	31.....	640
8.....	35	32.....	740
9.....	40	33.....	810
10.....	50	34.....	900
11.....	60	35.....	1020
12.....	75	36.....	1100
13.....	85	37.....	1200
14.....	90	38.....	1300
15.....	97	39.....	1450
16.....	105	40.....	1580
17.....	115	41.....	1700
18.....	120	42.....	1850
19.....	127	43.....	2000
20.....	134	44.....	2150
21.....	143	45.....	2280
22.....	155	46.....	2460
23.....	173	47.....	2610
24.....	205	48.....	2860

Rupture à 48^{kg}. Allongement permanent : à 10^{kg}, 0 ; à 11^{kg}, 10. Limite d'élasticité entre 10^{kg} et 11^{kg}.

ANALYSES.

Dosage du carbone. — I. Matière employée, 0,9849. Carbone combiné, 0,0100, soit, pour 1gr, **0,01015**. Graphite, 0,0088, soit, pour 1gr, **0,0089**.

II. Matière employée, 0,9962. Carbone combiné, 0,0090, soit, pour 1gr, **0,0090**. Graphite, 0,0078, soit pour 1gr, **0,0078**.

Moyenne : Carbone combiné dans 1gr, **0,0096**; graphite dans 1gr, **0,0084**; carbone total, **0,0180**.

Dosage du silicium. — Matière employée, 1gr. Oxygène absorbé, 0,393. Silice dosée, 0,0096. Silicium, **0,00448**.

c. Barreau recuit cent quarante-quatre heures.

ESSAI A LA TRACTION.

C.	A.	C.	A.
1.....	0	25.....	182
2.....	5	26.....	190
3.....	10	27.....	200
4.....	15	28.....	210
5.....	20	29.....	240
6.....	25	30.....	280
7.....	30	31.....	315
8.....	35	32.....	400
9.....	40	33.....	470
10.....	45	34.....	558
11.....	55	35.....	710
12.....	75	36.....	780
13.....	95	37.....	880
14.....	100	38.....	985
15.....	105	39.....	1090
16.....	110	40.....	1190
17.....	115	41.....	1300
18.....	120	42.....	1390
19.....	125	43.....	1580
20.....	130	44.....	1700
21.....	135	45.....	1840
22.....	150	46.....	2000
23.....	165	47.....	2170
24.....	175	48.....	2325

Rupture à 49kg. Allongement permanent : à 11kg, 0; à 12kg, 12.
Limite d'élasticité entre 11kg et 12kg.

ANALYSES.

Dosage du carbone. — Matière employée, 0,9506. Carbone combiné, 0,0080, soit, pour 1^{gr}, **0,0084**; graphite, 0,0025, soit, pour 1^{gr}, **0,0026**; carbone total, **0,0110**.

Dosage du silicium. — Matière employée, 1^{gr}. Oxygène absorbé, 0,410. Silice dosée, 0,0108. Silicium, **0,00504**.

Les barreaux DP, recuits à l'hématite, peuvent être pris pour type d'une excellente fonte malléable. Leur résistance à la rupture dépasse celle des meilleures marques de fer; elle égale celle d'un acier de dureté moyenne. Cette résistance augmente du barreau *a* au barreau *c*; elle finit par devenir trois fois plus grande que celle de la fonte témoin.

Les allongements, toujours excessivement faibles en valeur absolue, sont cependant les plus considérables que j'aie mesurés. Ils augmentent rapidement de *a* à *b* et diminuent un peu de *b* à *c*. Pour le barreau *b*, ils sont $59\frac{1}{2}$ fois supérieurs à ceux de la fonte crue. Le Tableau des essais montre que la fonte recuite s'allonge par à-coup, par saccades, surtout après que la limite élastique est dépassée.

La limite élastique s'abaisse de *a* à *c*.

En même temps qu'une très forte perte en carbone total, on constate la formation d'une certaine quantité de graphite, dont le maximum correspond à soixante-douze heures de chauffe. Il est assurément très curieux de voir du graphite se déposer ainsi dans l'épaisseur d'un morceau de fonte qui a conservé l'état solide. C'est là un fait capital, sur lequel j'aurai occasion de revenir.

La teneur en silicium semblerait augmenter quelque peu avec la durée du recuit.

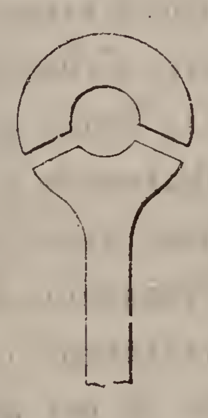
L'aspect de la cassure est tout à fait caractéristique. La zone la plus externe (0^{m},003 environ) paraît bien homogène; sa couleur et son grain brillant rappellent ceux du fer. Elle se fond insensiblement dans les couches profondes

sans être délimitée assez nettement pour qu'on puisse essayer de l'analyser à part. Le centre du barreau offre un grain spécial, un peu terne, parsemé de nombreuses mouches de graphite d'un beau noir, lequel est parfaitement amorphe, sans trace de cristallisation, même à un grossissement de 400 diamètres [1]. Ce sont ces points de graphite qui rendent la prise d'échantillon si difficile; je soupçonne même que la variation apparente du taux de silicium n'est due qu'à cette cause, et cette manière de voir est confirmée par les analyses qu'on trouvera ci-après.

Je place ici le résultat d'un essai que j'ai fait pour examiner l'influence du travail à la forge sur la fonte malléable. Il s'agit du barreau DP, recuit cent quarante-quatre heures dans l'hématite.

Après la rupture de ce barreau, on a pris une de ses extrémités, qu'on a coupée dans l'œil, comme l'indique la *fig.* 4, de façon à obtenir un morceau demi-circulaire, une

Fig. 4.



sorte de croissant. Ce fragment, redressé avec précaution à la forge, a été mis sur le tour et transformé en une éprouvette cylindrique de $7^{mm},5$ de diamètre et $0^{m},2$ de longueur utile. On s'est borné à l'essayer par traction, sans en faire l'analyse.

c bis. — Barreau DP, recuit cent quarante-quatre heures dans l'hématite et forgé :

---

(1) Réaumur avait vu et décrit ces petits points noirs que la fonte malléable présente dans sa cassure fraîche; mais il les avait pris pour des cavités.

ESSAI A LA TRACTION.

C.	A.	C.	A.
1.....	0	27.....	295
2.....	5	28.....	310
3.....	20	29.....	325
4.....	30	30.....	340
5.....	40	31.....	350
6.....	50	32.....	360
7.....	60	33.....	370
8.....	70	34.....	380
9.....	80	35.....	400
10.....	90	36.....	410
11.....	100	37.....	425
12.....	110	38.....	435
13.....	120	39.....	450
14.....	140	40.....	470
15.....	150	41.....	480
16.....	160	42.....	500
17.....	170	43.....	515
18.....	180	44.....	530
19.....	190	45.....	550
20.....	200	46.....	560
21.....	210	47.....	575
22.....	220	48.....	590
23.....	230	49.....	610
24.....	240	50.....	625
25.....	260	51.....	rupture
26.....	280		

Allongement permanent : à 25^{kg}, 0 ; à 26^{kg}, 20. Limite élastique à 25^{kg}.

La charge de rupture a augmenté de 2^{kg}. La limite élastique s'est élevée aussi à plus du double de sa valeur primitive. Les allongements sont devenus remarquablement réguliers ; mais ils ont diminué d'une façon considérable.

La cassure présentait, dans la périphérie, un grain fin, homogène, semblable à celui de l'acier ; le centre du barreau, au contraire, était fortement pailleux.

2. *Fonte Lorn.* — *a.* Barreau recuit trente-six heures.

ESSAI A LA TRACTION.

C.	A.	C.	A.
1.....	0	15.....	68
2.....	0	16.....	72
3.....	0	17.....	80
4.....	0	18.....	84
5.....	0	19.....	90
6.....	0	20.....	100
7.....	10	21.....	120
8.....	18	22.....	130
9.....	25	23.....	145
10.....	30	24.....	160
11.....	32	25.....	175
12.....	40	26.....	220
13.....	47	27.....	250 rupture
14.....	55		

Allongement permanent : à 17^{kg}, 0 ; à 19^{kg}, 20. Limite élastique à 18^{kg}.

ANALYSE.

Dosage du carbone. — Matière employée, 1^{gr}. Carbone combiné, 0,0155 ; graphite, 0,0145 ; carbone total, 0,0300.

b. Barreau recuit soixante-douze heures.

ESSAI A LA TRACTION.

C.	A.	C.	A.
1.....	0	14.....	69
2.....	0	15.....	75
3.....	0	16.....	81
4.....	4	17.....	88
5.....	10	18.....	103
6.....	17	19.....	112
7.....	23	20.....	125
8.....	29	21.....	160
9.....	36	22.....	173
10.....	43	23.....	205
11.....	50	24.....	260
12.....	56	25.....	rupture
13.....	62		

Rupture à 25kg. Allongement permanent à 18kg, 10. Limite élastique entre 17kg et 18kg.

ANALYSE.

Dosage du carbone. — Matière employée, 1gr. Carbone combiné, **0,0125**; graphite, **0,0109**; carbone total, **0,0234**.

c. Barreau recuit cent quarante-quatre heures.

ESSAI A LA TRACTION.

C.	A.	C.	A.
1.....	0	15.....	70
2.....	5	16.....	80
3.....	10	17.....	95
4.....	15	18.....	115
5.....	20	19.....	125
6.....	25	20.....	135
7.....	30	21.....	140
8.....	35	22.....	155
9.....	40	23.....	165
10.....	45	24.....	185
11.....	50	25.....	220
12.....	55	26....	250
13.....	60	27.....	325
14.....	65	28....	400 rupture

Allongement permanent : à 16kg, 0; à 17kg, 10. Limite élastique entre 16kg et 17kg.

ANALYSE.

Dosage du carbone. — Matière employée, 1gr. Carbone combiné, **0,0090**; graphite, **0,0051**; carbone total, **0,0141**.

Dosage du silicium. — Matière employée, 1gr. Oxygène absorbé, 0,406. Silice dosée, 0,0066. Silicium, **0,00308**.

La fonte Lorn, malgré son excellente réputation dans l'industrie, ne soutient pas la comparaison avec la fonte DP, au point de vue des qualités élastiques. Allongements minimes, assez réguliers, sauf pour le barreau *a*. Résis-

tance passable. La limite élastique diminue régulièrement de *a* à *c*. Ces résultats sont assez surprenants, car la fonte Lorn est remarquablement pure, très pauvre en manganèse et en silicium.

Je dois dire d'ailleurs que je m'étais écarté ici quelque peu des conditions industrielles. La fonte Lorn, en effet, ne s'emploie presque jamais seule, à l'état de variété blanche; on préfère généralement les gueuses truitées ou légèrement grises.

La cassure a un aspect bien homogène [1]; les zones sont peu tranchées; l'œil armé d'une forte loupe n'y distingue aucune trace de graphite; ce graphite y existe pourtant, ainsi que l'analyse le démontre, mais il est répandu uniformément dans toute la section du barreau, ce qui empêche de l'apercevoir. C'est jusqu'ici le seul exemple connu d'une fonte qui contienne 1,5 pour 100 de graphite sans cesser d'être blanche.

Le silicium, en cent quarante-quatre heures, n'a pas varié d'un dix-millième.

3 *Fonte UHM.* — *a*. Barreau recuit trente-six heures.

ESSAI A LA TRACTION.

C.	A.	C.	A.
1.....	0	11.....	50
2.....	0	12.....	58
3.....	0	13.....	67
4.....	0	14.....	77
5.....	0	15.....	95
6.....	10	16.....	95
7.....	20	17.....	100
8.....	28	18.....	105
9.....	35	19.....	115
10.....	43	20.....	125

(1) A l'exception d'une petite paille vers le centre, qu'on retrouve invariablement dans tous les barreaux de fonte Lorn, recuits ou non.

C.	A.	C.	A.
21.	135	30.....	400
22.....	160	31.....	440
23.....	170	32.....	510
24	185	33.....	600
25....	200	34.....	720
26....	220	35.....	800
27.....	250	36.....	900
28.....	300	37.....	1000
29.....	340	38.....	1300

Rupture à 38^{kg}. Allongement permanent à 20^{kg}, 0; à 21^{kg}, 20; à 22^{kg}, 30. Limite d'élasticité entre 20^{kg} et 21^{kg}.

ANALYSES.

Dosage du carbone. — Matière employée, 1^{gr}. Carbone combiné, 0,0094; graphite, 0,0161; carbone total, 0,0255.

Dosage du silicium. — Matière employée, 1^{gr}. Oxygène absorbé, 0,330. Silice dosée, 0,0186. Silicium, 0,00869.

b. Barreau recuit soixante-douze heures.

ESSAI A LA TRACTION.

C.	A.	C.	A.
1.....	0	15.....	95
2.....	5	16.....	105
3.....	15	17.....	115
4....	20	18. ...	125
5.....	25	19.....	135
6.....	30	20.....	150
7.....	35	21.....	185
8.....	40	22.....	200
9.....	45	23.....	250
10.....	50	24.....	300
11.....	55	25.....	355
12.....	60	26.....	420
13.....	75	27.....	520
14.....	85	28.....	610

C.	A.	C.	A.
29.....	700	35.....	1320
30.....	780	36.....	1480
31.....	870	37.....	1580
32.....	980	38.....	1740
33.....	1070	39.....	1890
34.....	1200	40.....	rupture

Allongement permanent : à 12^{kg}, 0; à 13^{kg}, 10. Limite élastique entre 12^{kg} et 13^{kg}.

ANALYSES.

Dosage du carbone. — I. Matière employée, 0,9915. Carbone combiné, 0,0107, soit, pour 1^{gr}, **0,0107**. Graphite, 0,0120, soit, pour 1^{gr}, **0,0121**.

II. Matière employée, 0,9795. Carbone combiné, 0,095, soit, pour 1^{gr}, **0,0097**. Graphite, 0,0115, soit, pour 1^{gr}, **0,0117**.

Moyenne dans 1^{gr} : carbone combiné, **0,0102**; graphite, **0,0119**; carbone total, **0,0221**.

Dosage du silicium. — Matière employée, 1^{gr}. Oxygène absorbé, 0,328. Silice dosée, 0,0193. Silicium, **0,00901**.

c. Barreau recuit cent quarante-quatre heures.

ESSAI A LA TRACTION.

C.	A.	C.	A.
1.....	0	14.....	92
2.....	8	15.....	100
3.....	16	16.....	108
4.....	24	17.....	113
5.....	30	18.....	118
6.....	34	19.....	122
7.....	44	20.....	126
8.....	44	21.....	130
9.....	52	22.....	145
10.....	60	23.....	160
11.....	68	24.....	175
12.....	76	25.....	195
13.....	84	26.....	213

C.	A.	C.	A.
27.....	245	33.....	700
28.....	280	34.....	810
29.....	340	35.....	920
30.....	420	36.....	1030
31.....	500	37.....	1150
32.....	580	38.....	rupture

Allongement permanent : à 8^{kg}, 10. Limite élastique entre 7^{kg} et 8^{kg}.

ANALYSES.

Dosage du carbone. — Matière employée, 0,9942. Carbone combiné, 0,0081, soit, pour 1^{gr}, **0,0081**; graphite, 0,0050, soit, pour 1^{gr}, **0,0050**; carbone total, **0,0131**.

Dosage du silicium. — Matière employée, 1^{gr}. Oxygène absorbé, 0,355. Silice dosée, 0,0195. Silicium, **0,00911**.

Comparée à la fonte Lorn, la fonte UHM contient deux fois plus de manganèse et trois fois plus de silicium. C'est la conséquence de son mode de fabrication, moins soigné. Néanmoins, le recuit dans l'hématite l'améliore bien davantage. Il semblerait donc que le silicium et le manganèse neutralisent réciproquement leur mauvaise influence. Le rapport pondéral du manganèse au silicium dans cette fonte est de $\frac{1}{15}$, c'est-à-dire à peu près $\frac{Mn}{30\,Si}$. Dans la fonte Lorn, ce rapport est de $\frac{Mn}{23\,Si}$; dans la fonte DP, il n'est que de $\frac{Mn}{7\,Si}$.

Le graphite formé est visible, comme dans la fonte DP; mais les masses noires sont d'un beaucoup moindre volume.

Le silicium n'a pas varié sensiblement pendant le recuit.

4. *Fonte de Toga.* — *a.* Barreau recuit trente-six heures.

ESSAI A LA TRACTION.

C.	A.	C.	A.
1.....	0	15.....	119
2.....	0	16.....	125
3.....	0	17.....	135
4.....	5	18.....	150
5.....	15	19.....	165
6.....	30	20.....	175
7.....	50	21.....	185
8.....	60	22.....	200
9.....	68	23.....	215
10.....	75	24.....	235
11.....	81	25.....	260
12.....	90	26.....	295
13.....	100	27.....	rupture
14.....	108		

Allongement permanent à 6^{kg}, 10. Limite élastique entre 5^{kg} et 6^{kg}.

ANALYSES.

Dosage du carbone. — I. Matière employée, 0,9651. Carbone combiné, 0,0103, soit, pour 1^{gr}, **0,0107**. Graphite, 0,0226, soit, pour 1^{gr}, **0,0234**.

II. Matière employée, 0,9720. Carbone combiné, 0,0125, soit, pour 1^{gr}, **0,0127**. Graphite, 0,0216, soit, pour 1^{gr}, **0,0222**.

Moyenne dans 1^{gr} : carbone combiné, **0,0117**; graphite, **0,0228**; carbone total, **0,0345**.

Dosage du silicium. — Matière employée, 1^{gr}. Oxygène absorbé, 0,353. Silice dosée, 0,0136. Silicium, **0,00635**.

b. Barreau recuit soixante-douze heures.

ESSAI A LA TRACTION.

C.	A.	C.	A.
1.....	0	3.....	15
2.....	5	4.....	30

C.	A.	C.	A.
5.....	45	19.....	210
6.....	55	20.....	230
7.....	65	21.....	250
8.....	75	22.....	270
9.....	85	23.....	300
10.....	95	24.....	330
11.....	110	25.....	360
12.....	120	26.....	390
13.....	125	27.....	420
14.....	140	28.....	480
15.....	150	29.....	530
16.....	180	30.....	610
17.....	190	31.....	680
18.....	200	32.....	790

Rupture à 33^{kg}. Allongement permanent à 10^{kg} : 8. Limite élastique de 9^{kg} à 10^{kg}.

ANALYSES.

Dosage du carbone. — Matière employée, 0,9942. Carbone combiné, 0,0085, soit, pour 1^{gr}, **0,0085**; graphite, 0,0155, soit, pour 1^{gr}, **0,0156**; carbone total, **0,0241**.

Dosage du silicium. — Matière employée, 1^{gr}. Oxygène absorbé, 0,394. Silice dosée, 0,0127. Silicium, **0,00593**.

c. Barreau recuit cent quarante-quatre heures.

ESSAI A LA TRACTION.

C.	A.	C.	A.
1.....	0	10.....	25
2.....	0	11.....	30
3.....	5	12.....	40
4.....	10	13.....	45
5.....	12	14.....	45
6.....	15	15.....	50
7.....	18	16.....	60
8.....	20	17.....	70
9.....	20	18.....	80

C.	A.	C.	A.
19.....	85	25.....	180
20.....	90	26.....	214
21.....	105	27.....	275
22.....	120	28.....	360
23.....	140	29.....	415
24.....	155	30.....	550

Rupture à 30^{kg}. Allongement permanent : à 23^{kg}, 0; à 24^{kg}, 10. Limite élastique, entre 23^{kg} et 24^{kg}.

ANALYSES.

Dosage du carbone. — Matière employée, 0,9880. Carbone combiné, 0,0070, soit, pour 1^{gr}, **0,0071**; graphite, 0,0081, soit, pour 1^{gr}, **0,0081**; carbone total, **0,0152**.

Dosage du silicium. — I. Matière employée, 1^{gr}. Oxygène absorbé, 0,411. Silice dosée, 0,0135. Silicium, **0,00630**.

II. Matière employée, 1^{gr}. Oxygène absorbé, 0,400. Silice dosée, 0,0130. Silicium, **0 00607**.

Moyenne : silicium dans 1^{gr}, **0,006185**.

La fonte blanche de Toga est un peu meilleure que la fonte Lorn; sa limite d'élasticité, au lieu de diminuer, croît en même temps que la durée de la chauffe. Le recuit de cent quarante-quatre heures a eu une influence défavorable sur la charge de rupture et sur les allongements; il est donc préférable, pour cette fonte, de ne pas le continuer au delà de soixante-douze heures.

Dans la cassure on remarque, surtout après trente-six heures de chauffe, une grande quantité de graphite en grains fins et régulièrement disposés.

Rapport du manganèse au silicium, $\frac{Mn}{7,5Si}$, le même à peu près que dans la fonte DP. Le silicium paraît avoir augmenté réellement un peu par le recuit.

5. *Fonte MO.* — Barreau recuit soixante-douze heures.

ESSAI A LA TRACTION.

C.	A.	C.	A.
1.....	0	7.....	30
2....	0	8.....	35
3.....	10	9.....	50
4.....	10	10.....	60
5.....	15	11.....	85
6.....	20	12.....	105

Rupture à 13^{kg}. Allongement permanent : à 9^{kg}, 0 ; à 11^{kg}, 15. Limite élastique à 10^{kg}.

ANALYSES.

Dosage du carbone. — Matière employée, 0,9579. Carbone combiné, 0,0048, soit, pour 1^{gr}, **0,0050**; graphite cristallisé, 0,0247, soit, pour 1^{gr}, **0,0258**; carbone total, **0,0308**.

Dosage du silicium. — Matière employée, 1^{gr}. Oxygène absorbé, 0,362. Silice dosée, 0,0390. Silicium, **0,01821**.

La fonte MO a perdu en soixante-douze heures 0,0059 de carbone total, à savoir 0,0028 de carbone combiné et 0,0031 de graphite. Cette perte de carbone est moindre que celle que subissent les fontes blanches en pareilles circonstances. Du reste, le recuit a diminué à la fois la résistance et les allongements ; on s'est contenté, pour la fonte MO de cet essai, qui prouve que les variétés très grises ne conviennent nullement pour la fonte malléable.

6. *Fonte LD.* — *a.* Barreau recuit trente-six heures.

ESSAI A LA TRACTION.

C.	A.	C.	A.
1.....	0	6.....	35
2....	15	7.....	40
3....	20	8.....	45
4....	25	9....	53
5.....	30	10.....	57

C.	A.	C.	A.
11.....	80	20.....	200
12. ...	85	21.....	220
13.....	95	22.....	250
14.....	105	23.....	280
15.....	115	24.....	335
16.....	125	25.....	380
17.....	145	26.. ..	450
18.....	165	27.....	550
19.....	180	28.....	650

Rupture entre 28^kg et 29^kg. Allongement permanent : à 11^kg, 12; à 13^kg, 21. Limite élastique à 10^kg.

ANALYSES.

Dosage du carbone. — Matière employée, 0,9705. Carbone combiné, 0,0107, soit, pour 1^gr, **0,0110**; graphite, 0,0158, soit, pour 1^gr, **0,0163**; carbone total, **0,0273.**

Dosage du silicium. — Matière employée, 1^gr. Oxygène absorbé, 0,328. Silice dosée, 0,0078. Silicium, **0,00364.**

b. Barreau recuit soixante-douze heures.

ESSAI A LA TRACTION.

C.	A.	C.	A.
1.....	0	15.....	115
2.....	0	16. ...	145
3.....	8	17.....	165
4.....	20	18.... .	190
5.....	25	19.....	215
6.....	37	20.....	250
7.....	50	21.....	320
8.....	52	22	380
9.....	59	23.....	525
10.....	66	24.....	623
11.... .	75	25.....	737
12.....	82	26.....	900
13.....	89	27.....	1300
14.....	103		

Rupture à 27^{kg}. Allongement permanent : à 7^{kg}, 10. Limite élastique, vers 6^{kg}.

ANALYSES.

Dosage du carbone. — Matière employée, 1^{gr},0063. Carbone combiné, 0,0062, soit, pour 1^{gr}, **0,0062**; graphite, 0,0179, soit, pour 1^{gr}, **0,0177**; carbone total, **0,0239**.

Dosage du silicium. — Matière employée, 1^{gr}. Oxygène absorbé, 0,342. Silice dosée, 0,0076. Silicium, **0,00336**.

c. Barreau recuit cent quarante-quatre heures.

ESSAI A LA TRACTION.

C.	A.	C.	A.
1.....	0	17.....	130
2.....	8	18.....	140
3.....	16	19.....	150
4.....	24	20.....	175
5.....	32	21.....	203
6.....	45	22.....	240
7.....	55	23.....	265
8.....	60	24.....	325
9.....	65	25.....	400
10.....	75	26.....	540
11.....	85	27.....	630
12.....	95	28.....	720
13.....	105	29.....	870
14.....	110	30.....	980
15.....	115	31.....	1050
16.....	120		

Rupture à 31^{kg}. Limite d'élasticité à 5^{kg}.

ANALYSES.

Dosage du carbone. — I. Matière employée, 0,9622. Carbone combiné, 0,0073, soit, pour 1^{gr}, **0,0076**; graphite, 0,0040, soit, pour 1^{gr}, **0,00415**.

II. Matière employée, 0,9783. Carbone combiné, 0,0070, soit, pour 1^{gr}, **0,0071**. Graphite, 0,0044, soit, pour 1^{gr}, **0,0045**.

Moyenne dans 1gr : carbone combiné, 0,00735; graphite, 0,00433; carbone total, 0,01168.

Dosage du silicium. Matière employée, 1gr. Oxygène absorbé, 0,369. Silice dosée, 0,0079. Silicium, 0,00369.

En examinant des mélanges de fontes de diverses provenances, M. Dalifol avait été frappé de ce fait que certains de ces mélanges, et particulièrement ceux de la fonte DP avec la fonte Lorn, avaient, après le recuit, une cassure très singulière, uniformément noire et comme charbonneuse. J'ai été conduit tout naturellement à étudier de plus près ce phénomène; l'explication en est très simple et se déduit clairement des observations précédentes.

Nous avons vu que la fonte DP, après recuit, contient du graphite apparent, tandis que dans la fonte Lorn ce graphite demeure mélangé aux particules de fer de la façon la plus intime. Il est par conséquent tout naturel que la fonte LD, en vertu de sa constitution, renferme du graphite à la fois très visible et très disséminé. De plus, le taux de graphite accusé par les analyses dans la fonte LD recuite est fort supérieur à ce qu'il devrait être dans un simple mélange à parties égales de DP et de Lorn. Il y a donc eu réaction entre ces deux fontes pendant le recuit, et même avant, car le barreau LD témoin contient déjà quelque peu de graphite (0,0012). La teneur en silicium est restée invariable. Le rapport du manganèse au silicium est assez exactement $\frac{Mn}{7Si}$.

La cassure, je le répète, a une certaine analogie avec celle d'un morceau de charbon de bois. On y aperçoit en outre la petite paille caractéristique de la fonte Lorn. Il ne faudrait pas juger de la fonte LD d'après cet aspect peu flatteur, car sa résistance, et surtout ses allongements, la classent en troisième ligne, avant Lorn et Toga, et immédiatement après UHM.

7. *Fonte LM.* — Barreau recuit soixante-douze heures.

ESSAI A LA TRACTION.

Rupture à 6kg sans allongement.

ANALYSES.

Dosage du carbone. — Matière employée, 0,9872. Carbone combiné, 0,0299, soit, pour 1gr, 0,303. Graphite, 0.

Dosage du silicium. — Matière employée, 1gr. Oxygène absorbé, 0,375. Silice dosée, 0,0106. Silicium, 0,00495.

De tous les barreaux LM que j'avais fait couler, celui-ci est le seul qui ne se soit point brisé par le refroidissement. Exposé à un recuit de soixante-douze heures, il n'a montré aucune tendance à devenir malléable. Il a perdu cependant environ 20 pour 100 de son carbone total, mais sans production de graphite, d'où nous pouvons tirer cette conclusion importante qu'il ne suffit pas pour adoucir une fonte de lui enlever du carbone par oxydation.

8. *Fonte Lm.* — *a.* Barreau recuit trente-six heures.

ESSAI A LA TRACTION.

C.	A.	C.	A.
1.....	0	7.....	10
2.....	0	8.....	15
3.....	0	9.....	25
4.....	0	10.....	35
5.....	0	11.....	40
6.....	0	12.....	rupture

A 10kg, pas d'allongement permanent.

ANALYSES.

Dosage du carbone. — Matière employée, 0,9582. Carbone combiné, 0,0315, soit, pour 1gr, 0,0328. Graphite, 0.

Dosage du silicium. — Matière employée, 1gr. Oxygène absorbé, 0,374. Silice dosée, 0,0093. Silicium, 0,00434.

b. Barreau recuit soixante-douze heures.

ESSAI A LA TRACTION.

C.	A.	C.	A.
1.....	0	13.....	55
2.....	0	14.....	60
3.....	0	15.....	65
4.....	0	16.....	70
5.....	5	17.....	75
6.....	15	18.....	80
7.....	20	19.....	100
8.....	30	20.....	105
9.....	35	21.....	110
10.....	40	22.....	112
11.....	45	23.....	rupture
12.....	50		

A 20^{kg}, pas d'allongement permanent.

ANALYSES.

Dosage du carbone. — Matière employée, 0,9902. Carbone combiné, 0,0261, soit, pour 1^{gr}, 0,0263. Graphite, traces.

c. Barreau recuit cent quarante-quatre heures;

ESSAI A LA TRACTION.

C.	A.	C.	A.
1.....	0	16.....	85
2.....	0	17.....	95
3.....	10	18.....	100
4.....	15	19.....	105
5.....	20	20.....	110
6.....	25	21.....	125
7.....	30	22.....	130
8.....	35	23.....	130
9.....	40	24.....	135
10.....	45	25.....	135
11.....	50	26.....	140
12.....	55	27.....	150
13.....	60	28.....	160
14.....	75	29.....	165
15.....	80	Rupture	

Allongement permanent : à 16^{kg}, 0 ; à 17^{kg}, 12. Limite élastique entre 16^{kg} et 17^{kg}.

ANALYSES.

Dosage du carbone. — Matière employée, 1^{gr}. Carbone combiné, **0,0181** ; graphite, **0,0013**; carbone total, **0,0194.**

Dosage du silicium. — Matière employée, 1^{gr}. Oxygène absorbé, 0,402. Silice dosée, 0,0092. Silicium, **0,00440.**

Le mélange Lm marque la limite extrême des fontes que le recuit peut encore améliorer. Le manganèse y entre pour un peu moins de $\frac{4}{1000}$, et le rapport de cet élément au silicium est d'environ $\frac{2\,\mathrm{Si}}{\mathrm{Mn}}$, tandis que ce rapport s'élève à $\frac{16\,\mathrm{Mn}}{9\,\mathrm{Si}}$ ou sensiblement $\frac{2\,\mathrm{Mn}}{\mathrm{Si}}$ pour la fonte LM. Les analyses, comparées aux essais par traction, conduisent aux mêmes conclusions que précédemment : adoucissement presque nul, malgré le départ du carbone, tant que du graphite ne se forme pas ; aussitôt que le graphite apparaît, la résistance et les allongements augmentent. Toutefois, même après cent quarante-quatre heures de chauffe, la fonte Lm est à peine malléable ; elle s'égrène sous le marteau plutôt qu'elle ne s'aplatit.

9. *Fonte LS.* — *a.* Barreau recuit trente-six heures.

ESSAI A LA TRACTION.

C.	A.	C.	A.
1.....	0	9.....	60
2.....	7	10.....	70
3.....	15	11.....	75
4.....	25	12.....	80
5.....	30	13.....	100
6.....	35	14.....	120
7.....	45	15.....	135
8.....	55	16.....	150

C.	A.	C.	A.
17.....	170	23.....	325
18.....	185	24.....	360
19.....	205	25.....	435
20.....	225	26.....	490
21.....	260	27.....	630
22.....	290	28.....	680

Rupture à 28kg. Allongement permanent à 12kg, 0; à 13kg, 20. Limite élastique à 12kg.

ANALYSE.

Dosage du carbone. — Matière employée, 0,9884. Carbone combiné, 0,0140, soit, pour 1gr, 0,0141; graphite, 0,0180, soit, pour 1gr, 0,0182; carbone total, 0,0323.

b. Barreau recuit soixante-douze heures.

ESSAI A LA TRACTION.

C.	A.	C.	A.
1.....	0	13.....	65
2.....	15	14.....	70
3.....	20	15.....	80
4.....	20	16.....	90
5.....	20	17.....	95
6.....	25	18.....	100
7.....	30	19.....	120
8.....	40	20.....	140
9.....	40	21.....	155
10.....	45	22.....	185
11.....	50	23.....	210
12.....	60	24.....	255

Rupture à 28kg. Allongement permanent à 17kg : 10. Limite élastique vers 16kg.

ANALYSE.

Dosage du carbone. — Matière employée, 0,9870. Carbone combiné, 0,0110, soit, pour 1gr, 0,0111; graphite, 0,0155, soit, pour 1gr, 0,0157; carbone total, 0,0268.

c. Barreau recuit cent quarante-quatre heures.

ESSAI A LA TRACTION.

C.	A.	C.	A.
1.	0	16.	80
2.	0	17.	85
3.	0	18.	90
4.	10	19.	105
5.	15	20.	120
6.	20	21.	125
7.	20	22.	130
8.	25	23.	150
9.	30	24.	180
10.	35	25.	210
11.	40	26.	245
12.	45	27.	270
13.	55	28.	310
14.	65	29.	520
15.	75	30.	630

Rupture à 30^{kg}. Allongement permanent : à 20^{kg}, 0; à 23^{kg}, 10. Limite élastique vers 22^{kg}.

ANALYSES.

Dosage du carbone. — Matière employée, 0,9884. Carbone combiné, 0,0090, soit, pour 1^{gr}, **0,0091**; graphite, 0,0115, soit, pour 1^{gr}, **0,0116**; carbone total, **0,0207**.

Dosage du silicium. — Matière employée, 1^{gr}. Oxygène absorbé, 0,402. Silice dosée, 0,0165. Silicium, **0,00770**.

La fonte LS diffère de Lorn par 0,00464 de silicium et 0,00131 de manganèse en plus. Ces nombres sont entre eux comme Mn : 7,2 Si; ce qui fait que, dans la fonte LS, le rapport du manganèse au silicium devient $\frac{\text{Mn}}{10\,\text{Si}}$ en nombre rond. L'addition de ferromanganèse siliceux à la fonte Lorn a produit une augmentation dans la charge de rupture et dans les allongements. Les barreaux LS, recuits,

contiennent un peu plus de carbone total et un peu plus de graphite que les éprouvettes Lorn correspondantes. J'insiste sur ces faits, qui me paraissent mettre en évidence, d'une part, la corrélation entre l'adoucissement et le dépôt de graphite, et, d'autre part, l'influence neutralisatrice du silicium sur le manganèse. L'étude des barreaux chauffés cent quarante-quatre heures est particulièrement instructive à ce point de vue.

On peut aussi comparer LS à Toga, qui renferme exactement la même quantité de manganèse, avec un peu moins de silicium. Les charges de rupture sont très analogues; mais LS a de plus forts allongements, sauf pour le barreau recuit soixante-douze heures, qui, par une bizarrerie inexplicable, représente un minimum d'adoucissement, tandis que la chauffe de soixante-douze heures répond au contraire, pour Toga, à un maximum. Enfin la limite d'élasticité de ces deux fontes s'élève constamment à mesure que le recuit se prolonge; c'est le contraire qui a lieu pour les autres variétés étudiées.

10. *Fer forgé d'Undervilliers.* — Éprouvette recuite soixante-douze heures (diamètre : $0^{m},0105$).

ESSAI A LA TRACTION.

On a trouvé : charge de rupture, 36^{kg}; allongement avant rupture, 20 pour 100; limite d'élasticité, 20^{kg}.

ANALYSES.

Dosage du carbone. — Matière employée, 1,5072. Carbone combiné, 0,0019; soit, pour 1^{gr}, **0,00126**; graphite (?), 0,0001, soit, pour 1^{gr}, **0,00006**; carbone total, **0,00132**.

Dosage du silicium. — Matière employée, 1^{gr}. Oxygène absorbé, 0,365. Silice dosée, 0,0005. Silicium, **0,00023**.

Le fer d'Undervilliers semble avoir perdu réellement du silicium par le recuit; cependant l'analyse est un peu sujette à caution, pour les motifs que j'ai donnés à propos

du barreau témoin. Quant au carbone, la perte est de 0,00034 par gramme. C'est un chiffre minime, mais qui représente néanmoins 20 pour 100 de ce que le fer contenait avant l'action de l'hématite. Cela ferait supposer qu'en prolongeant suffisamment le recuit on parviendrait à éliminer la majeure partie, sinon la totalité du carbone; nous verrons toutefois, dans les Chapitres IV et V, qu'il y a de bonnes raisons de croire que la décarburation absolue n'est pas possible.

CHAPITRE III.

RECUIT DANS DIFFÉRENTS CÉMENTS.

Les essais et les analyses dont j'ai rendu compte au Chapitre II nous font connaître les conditions essentielles du recuit dans l'hématite; nous pouvons donc apprécier déjà, par une vue d'ensemble, les propriétés, la constitution et le mode de formation des principales espèces de fonte malléable que fournit l'industrie. Chemin faisant, nous avons trouvé l'occasion de rassembler un certain nombre de faits capables de nous guider vers la théorie du phénomène; il importe à présent de vérifier ces inductions premières, de les appuyer sur de nouvelles preuves, de varier en un mot les expériences, afin d'en pouvoir tirer des conclusions légitimes. Tel est le but des études que, suivant l'exemple de Réaumur, j'ai entreprises sur l'influence des céments autres que le minerai de fer. Il est aisé de sentir que de semblables recherches auraient pu être développées presque indéfiniment; mais, outre qu'elles fussent devenues fort laborieuses, leur multiplicité eût risqué d'être nuisible à leur précision. J'ai choisi, parmi la foule de substances qu'on pouvait mettre en œuvre, celles qui m'ont paru les plus propres à remplir l'objet que je me proposais. Ce sont :

1° Le charbon;

2° La limaille de fer;

3° La silice;
4° La chaux vive;
5° La poudre d'os calcinés;
6° Le colcothar;
7° Un mélange de colcothar et de sel marin.

J'ai opéré exclusivement sur la fonte DP et sur la fonte Lorn, toutes deux très renommées, et dont les propriétés physiques et chimiques diffèrent bien nettement, comme on l'a vu.

Deux barreaux de chaque fonte ont été placés ensemble dans chaque cément, l'un pendant soixante-douze heures, l'autre pendant cent quarante-quatre heures.

I. — Recuit dans le charbon de bois.

A. *Fonte DP.* — *a.* Barreau recuit soixante-douze heures.

ESSAI A LA TRACTION.

C.	A.	C.	A.
1.....	0	16.....	87
4.....	0	18.....	115
6.....	20	20.....	130
8.....	35	22.....	140
10.....	45	24.....	160
12.....	70	26.....	170
14.....	80	28.....	200

Rupture à 30^{kg}; forte soufflure. Allongement permanent : à 12^{kg}, 0; à 18^{kg}, 15. Limite élastique, vers 17^{kg}.

ANALYSES.

Dosage du carbone. — Matière employée, 1^{gr}. Carbone combiné, 0,0153; graphite, 0,0102; carbone total, 0,0255.

Dosage du silicium. — Matière employée, 1^{gr}. Oxygène absorbé, 0,355. Silice dosée, 0,0071. Silicium, 0,00332.

b. Barreau recuit cent quarante-quatre heures.

ESSAI A LA TRACTION.

C.	A.	C.	A.
1.....	0	18.....	100
4.....	10	20.....	120
6.....	20	22.....	145
8.....	40	24.....	160
10.....	60	26.....	195
12.....	70	28.....	250
14.....	80	30.....	390
16.....	90	32.....	520

Rupture à 32^{kg}. Limite élastique à 19^{kg}.

ANALYSES.

Dosage du carbone. — I. Matière employée, 1^{gr}. Carbone combiné, 0,0132; graphite, 0,0088.

II. Matière employée, 1^{gr}. Carbone combiné, 0,0128; graphite, 0,0104.

Moyenne : carbone combiné, 0,0130; graphite, 0,0096; carbone total, 0,0226.

Dosage du silicium. — Matière employée, 1^{gr}. Oxygène absorbé, 0,392. Silice dosée, 0,0084. Silicium, 0,00392.

c. Barreau recuit trente-six heures (¹).

ESSAI A LA TRACTION.

C.	A.	C.	A
1.....	0	8.....	40
2.....	5	9.....	45
3.....	10	10.....	50
4.....	15	11.....	55
5.....	25	12.....	60
6.....	30	13.....	65
7.....	35	14.....	70

(¹) On a fait cette expérience à titre d'essai complémentaire.

C.	A.	C.	A.
15.....	75	27.....	135
16.....	80	28.....	145
17.....	85	29.....	155
18.....	100	30.....	160
19.....	105	31.....	170
20.....	105	32.....	180
21.....	110	33.....	210
22.....	115	34.....	220
23.....	120	35.....	220
24.....	120	36.....	270
25.....	125	37.....	315
26.....	130	38.....	335

Rupture à 38^{kg}. Allongement permanent : à 31^{kg}, 0 ; à 32^{kg}, 10. Limite élastique à 31^{kg}.

ANALYSES.

Dosage du carbone. — I. Matière employée, 1^{gr}. Carbone combiné, 0,0245; graphite, 0,0039.

II. Matière employée, 1^{gr}. Carbone combiné, 0,0260 ; graphite, 0,0035.

III. Matière employée, 1^{gr}. Carbone combiné, 0,0220; graphite, 0,0037.

Moyenne dans 1^{gr} : carbone combiné, 0,0241; graphite, 0,0037; carbone total, 0,0278.

B. *Fonte Lorn.* — *a.* Barreau recuit soixante-douze heures.

ESSAI A LA TRACTION.

Rupture à 6^{kg}, sans allongement; cassure bien saine.

ANALYSES.

Dosage du carbone. — I. Matière employée, 1^{gr}. Carbone combiné, 0,0204; graphite, 0,0131.

II. Matière employée, 1^{gr}. Carbone combiné, 0,0210; graphite, 0,0110.

Moyenne dans 1^{gr} : carbone combiné, 0,0207; graphite, 0,0121; carbone total, 0,0328.

Dosage du silicium. — Matière employée, 1gr. Oxygène absorbé, 0,346. Silice dosée, 0,0060. Silicium, **0,00280**.

b. Barreau recuit cent quarante-quatre heures.

ESSAI A LA TRACTION.

C.	A.	C.	A.
1.....	0	14.....	40
4.....	0	16.....	70
6.....	10	18.....	100
8	15	20.....	175
10.....	20	21.....	200
12.....	30		

Rupture à 21kg. Allongement permanent : à 14kg, 0; à 16kg, 15. Limite élastique à 15kg.

ANALYSES.

Dosage du carbone. — Matière employée, 1gr. Carbone combiné, **0,0159**; graphite, **0,0169**; carbone total, **0,0328**.

Dosage du silicium. — Matière employée, 1gr. Oxygène absorbé, 0,385. Silice dosée, 0,0053. Silicium, **0,00247**.

Le recuit dans le charbon de bois a donné des résultats parfaitement nets et très dignes d'attention. Les éprouvettes y sont devenues bien malléables ; elles se laissaient marteler et couper au burin; elles ont acquis des allongements et de la résistance (la fonte Lorn en cent quarante-quatre heures, la fonte DP même après trente-six heures seulement).

Réaumur avait déjà remarqué cet effet, paradoxal pour ainsi dire [1] : « Si la poudre de charbon, dit-il, ne contribue pas beaucoup d'elle-même à adoucir la fonte, au moins est-il sûr qu'elle ne la rend pas plus dure; après un assez long feu, j'ai tiré de la fonte d'un creuset où je l'avais uniquement entourée de cette poudre : elle m'a

(1) Réaumur, *loc. cit.*, 3e Mémoire, p. 466.

paru y avoir été un peu adoucie..... Cet adoucissement peut paraître singulier, si l'on se souvient que nous avons vu ailleurs que cette poudre peut seule convertir le fer en acier. »

La cassure des barreaux recuits dans le charbon ne présente plus de zones ; elle a une physionomie très uniforme, presque parfaitement blanche, comme toujours, pour la fonte Lorn (malgré 0,0169 de graphite), et, pour la fonte DP, mouchetée de noir de la façon la plus régulière sur un fond un peu grisâtre. Quand on polit la surface de cette dernière fonte, elle apparaît comme criblée d'une multitude de petits trous.

Le charbon de bois a enlevé à la fonte DP 0,00121 et à la fonte Lorn 0,00057 de silicium, sans doute à cause de la nature alcaline des cendres. J'ai multiplié les précautions pour arriver à un dosage exact du carbone dans ces éprouvettes, et j'ai trouvé que, dans la fonte Lorn, le carbone total ne varie pas de plus de $\frac{1}{10}$ de milligramme, c'est-à-dire pas du tout.

Pour 1^{gr} du barreau témoin : carbone total, 0,0327.

Pour 1^{gr} du barreau recuit soixante-douze heures : carbone total, 0,0328.

Pour 1^{gr} du barreau recuit cent quarante-quatre heures : carbone total, 0,0328.

En revanche, plus de la moitié de ce carbone est passé à l'état de graphite invisible.

La fonte DP semblerait avoir perdu dans le charbon une partie de son carbone ; mais c'est évidemment une perte toute mécanique, qui résulte de l'entraînement de parcelles graphiteuses, lors du polissage de l'éprouvette et pendant la prise d'échantillons [1]. Si l'on comptait

---

[1] Peut-être y a-t-il eu production de silicium libre, lequel aurait été entraîné avec le carbone? Cette hypothèse qui rendrait compte de la perte trouvée à l'analyse, est d'accord avec les mesures calorimétriques de MM. Troost et Hautefeuille. *Voir* p. 531.

comme du graphite le déficit de carbone constaté à l'analyse, il y aurait en tout :

	Graphite.
Dans le barreau recuit trente-six heures........	0,0053
Dans le barreau recuit soixante-douze heures....	0,0141
Dans le barreau recuit cent quarante-quatre heures	0,0164

C'est beaucoup plus que ce que l'on a dosé dans les éprouvettes recuites à l'hématite.

En résumé, nous voyons que la fonte blanche, en contact prolongé avec le charbon, au rouge vif, se comporte tout autrement que le fer ou l'acier. Elle s'adoucit réellement au lieu de durcir; elle ne gagne pas la moindre trace de charbon; mais 50 à 55 pour 100 de son carbone combiné se change en graphite, au sein de la masse solide. On doit conclure de là que la théorie qui attribue l'adoucissement à une action purement oxydante n'est pas justifiée.

Notons aussi le départ du silicium, auquel la présence d'un énorme excès de charbon n'a pas paru mettre obstacle.

II. — Recuit dans la limaille de fer.

A. *Fonte DP.* — *a.* Barreau recuit soixante-douze heures :

ESSAI A LA TRACTION.

C.	A.	C.	A.
1.....	0	24.....	100
4.....	7	26.....	110
6.....	15	28.....	120
8.....	25	30.....	130
10.....	30	32.....	140
12.....	40	34.....	172
14.....	50	36.....	245
16.....	60	38.....	400
18.....	70	40.....	530
20.....	80	42.....	650
22.....	90	44.....	760

Rupture à 44^{kg}. Allongement permanent : à 32^{kg}, 0; à 34^{kg}, 25. Limite élastique de 32^{kg} à 33^{kg}.

ANALYSES.

Dosage du carbone. — Matière employée, 1^{gr}. Carbone combiné, 0,0122; graphite, 0,0037; carbone total, 0,0159.

Dosage du silicium. — Matière employée, 1^{gr}. Oxygène absorbé, 0,407. Silice dosée, 0,0099. Silicium, 0,00462.

b. Barreau recuit cent quarante-quatre heures.

ESSAI A LA TRACTION.

C.	A.	C.	A.
1.....	0	28.....	130
4.....	10	30.....	140
6.....	20	32.....	150
8.....	30	34.....	»
10.....	38	36.....	180
12.....	45	38.....	»
14.....	53	40.....	210
16.....	60	42.....	750
18.....	67	44	875
20.....	80	46.....	1040
22.....	100	48.....	1220
24.....	110	50.....	1420
26.....	120	52.....	1590

Rupture à 52^{kg}. Allongement permanent : à 20^{kg}, 8. Limite élastique, de 19^{kg} à 20^{kg}.

ANALYSES.

Dosage du carbone. — Matière employée, 1^{gr}. Carbone combiné, 0,0104; graphite, 0,0044; carbone total, 0,0148.

Dosage du silicium. — Matière employée, 1^{gr}. Oxygène absorbé, 0,400. Silice dosée, 0,0093. Silicium, 0,00434.

B. Fonte Lorn. — *a.* Barreau recuit soixante-douze heures.

ESSAI A LA TRACTION.

C.	A.	C.	A.
1.....	0	16.....	165
4.....	50	18.....	200
6.....	70	20.....	245
8.....	90	22.....	288
10.....	115	24.....	375
12.....	125		

Rupture à 24^{kg}. Allongement permanent : à 8^{kg}, 20.

ANALYSES.

Dosage du carbone. — Matière employée, 1^{gr}. Carbone combiné, 0,0119; graphite, 0,0156; carbone total, 0,0275.

Dosage du silicium. — Matière employée, 1^{gr}. Oxygène absorbé, 0,372. Silice dosée, 0,0053. Silicium, 0,00247.

b. Barreau recuit cent quarante-quatre heures.

ESSAI A LA TRACTION.

C.	A.	C.	A.
1.....	0	16.....	55
4.....	0	18.....	65
6.....	7	20.....	75
8.....	17	22.....	95
10.....	25	24.....	110
12.....	35	26.....	150
14.....	45	28.....	200

Rupture à 28^{kg}. Allongement permanent : à 22^{kg}, 0; à 26^{kg}, 50. Limite élastique vers 23^{kg}.

ANALYSES.

Dosage du carbone. — Matière employée, 1^{gr}. Carbone combiné, 0,0076; graphite, 0,0123; carbone total, 0,0199.

Dosage du silicium. — Matière employée, 1^{gr}. Oxygène absorbé, 0,381. Silice dosée, 0,0059. Silicium, 0,00275.

Le recuit dans la limaille de fer donne de fortes résistances et des allongements moyens, inférieurs à ceux de l'hématite, avec une élévation remarquable de la limite d'élasticité.

Une assez grande quantité de carbone et de silicium, surtout pour la fonte Lorn, a été absorbée par la limaille de fer, en même temps qu'il s'est déposé beaucoup de graphite. C'est encore un cas où l'adoucissement a eu lieu en dehors de toute influence oxydante; mais, ici, il y a eu décarburation par le cément, et l'action présente une certaine analogie avec celle de l'hématite. En somme, la fonte s'est comportée comme l'acier, qui, d'après les expériences de M. Cailletet [1], perd du carbone et s'adoucit dans la limaille de fer.

III. — Recuit dans le sable siliceux.

J'ai employé pour ce recuit le sable blanc d'Étampes, qui est de la silice presque pure.

A. *Fonte DP.* — *a.* Barreau recuit soixante-douze heures.

ESSAI A LA TRACTION.

C.	A.	C.	A.
1.....	0	24.....	140
4.....	8	26.....	155
6.....	20	28.....	170
8.....	35	30	180
10.....	50	32... .	200
12.....	65	34.....	215
14.....	80	36.. ..	225
16.....	95	38.....	240
18.....	105	40.....	290
20... .	115	42.....	390
22.....	125	44.....	510

(1) Cailletet, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences.*

Rupture à 44^{kg}. Allongement permanent : à 30^{kg}, 0; à 32^{kg}, 15. Limite élastique, à 31^{kg}.

ANALYSES.

Dosage du carbone. — Matière employée, 1^{gr}. Carbone combiné, 0,0145; graphite, 0,0016; carbone total, 0,0161.

Dosage du silicium. — Matière employée, 1^{gr}. Oxygène absorbé, 0,397. Silice dosée, 0,0103. Silicium, 0,00481.

b. Barreau recuit cent quarante-quatre heures.

ESSAI A LA TRACTION.

C.	A.	C.	A.
1.....	0	24.....	275
4....	35	26.....	355
6.....	65	28.....	430
8	90	30.....	740
10.....	115	32.....	940
12.....	125	34.....	1120
14.....	150	36.....	1330
16....	180	38.....	1520
18.....	195	40.....	1750
20.....	215	42.....	1980
22.....	250	44.....	2250

Rupture à 44^{kg}. Allongement permanent : à 8^{kg}, 20. Limite élastique, de 6^{kg} à 7^{kg}.

ANALYSES.

Dosage du carbone. — Matière employée, 1^{gr}. Carbone combiné, 0,0100; graphite, 0,0050; carbone total, 0,0150.

Dosage du silicium. — Matière employée, 1^{gr}. Oxygène absorbé, 0,396. Silice dosée, 0,0095. Silicium, 0,00444.

B. *Fonte Lorn.* — *a*. Barreau recuit soixante-douze heures.

ESSAI A LA TRACTION.

C.	A.	C.	A.
1.....	0	6.....	30
4.....	15	8.....	40

C.	A.	C.	A.
10.....	55	20.....	100
12.....	60	22.....	110
14.....	70	24.....	150
16.....	80	26.....	260
18.....	90	28.....	290

Rupture à 28^{kg}. Allongement permanent : à $24^{kg},40$. Limite élastique, à 22^{kg}.

ANALYSES.

Dosage du carbone. — Matière employée, 1^{gr}. Carbone combiné, 0,0182; graphite, 0,0120; carbone total, 0,0302.

Dosage du silicium. — Matière employée, 1^{gr}. Oxygène absorbé, 0,387. Silice dosée, 0,0070. Silicium, 0,00327.

b. Barreau recuit cent quarante-quatre heures :

ESSAI A LA TRACTION.

C.	A.	C.	A.
1.....	0	16.....	70
4.....	10	18.....	80
6.....	25	20.....	90
8.....	35	22.....	125
10.....	40	24.....	200
12.....	45	26.....	290
14.....	55		

Rupture à 26^{kg}. Allongement permanent : à 22^{kg}, 20. Limite élastique à 21^{kg}.

ANALYSES.

Dosage du carbone. — Matière employée, 1^{gr}. Carbone combiné, 0,0126; graphite, 0,0118; carbone total, 0,0244.

Dosage du silicium. — Matière employée, 1^{gr}. Oxygène absorbé, 0,389. Silice dosée, 0,0084. Silicium, 0,00392.

Après avoir été chauffées dans du sable d'Étampes, les fontes Lorn et DP (Lorn surtout) ont acquis du silicium et ont en même temps perdu du carbone, mais moins que dans l'hématite. Il paraît donc que le carbone, en présence du fer, réduit la silice. Le fait est d'ailleurs bien connu.

Les essais à la traction sont curieux; les deux fontes traitées ne se sont pas conduites de la même manière. Tandis que DP arrive tout d'abord à une charge de rupture de 44^{kg}, qui n'augmente plus ensuite, la résistance de la fonte Lorn, qui atteint 28^{kg} en soixante-douze heures, tend à diminuer lorsqu'on prolonge le recuit. En revanche, les allongements de Lorn restent stationnaires à 290, et ceux de DP, au contraire, passent de 510 à 2250, chiffre voisin de celui que fournit l'hématite. Les limites élastiques sont situées assez haut; on voit que la silice est un assez bon cément, qui d'ailleurs n'altère nullement la surface des barreaux.

IV. — Recuit dans la chaux vive.

On a calciné au rouge des morceaux de marbre blanc, et c'est dans la chaux ainsi obtenue qu'on a recuit les éprouvettes.

A. *Fonte DP.* — *a.* Barreau recuit soixante-douze heures.

ESSAI A LA TRACTION.

C.	A.	C.	A.
1.....	0	19.....	135
2.....	0	20.....	145
3.....	2	21.....	150
4.....	4	22.....	160
5.....	10	23.....	170
6.....	14	24.....	180
7.....	20	25.....	190
8.....	28	26.....	195
9.....	40	27.....	210
10.....	60	28.....	234
11.....	70	29.....	»
12.....	80	30.....	265
13.....	90	32.....	470
14.....	100	34.....	650
15.....	107	36.....	780
16.....	115	38.....	920
17.....	120	40.....	1090
18.....	125		

Rupture à 40^{kg}. Allongement permanent : à 27^{kg}, 30. Limite d'élasticité, à 26^{kg}.

ANALYSES.

Dosage du carbone. — Matière employée, 1^{gr}. Carbone combiné, 0,0116; graphite, 0,0029; carbone total, 0,0145.

Dosage du silicium. — Matière employée, 1^{gr}. Oxygène absorbé, 0,406. Silice dosée, 0,0098. Silicium, 0,00458.

b. Barreau recuit cent quarante-quatre heures.

ESSAI A LA TRACTION.

C.	A.	C.	A.
1.....	0	28.....	285
4.....	40	30.....	370
6.....	55	32.....	620
8.....	70	34.....	870
10.....	90	36.....	1040
12.....	110	38.....	1210
14.....	120	40.....	1400
16.....	130	42.....	1610
18.....	160	44.....	1840
20.....	170	46.....	2070
22.....	190	48.....	2320
24.....	205	49.....	2350
26.....	230		

Rupture à 49^{kg}. Allongement permanent : à 10^{kg}, 25. Limite d'élasticité, entre 8^{kg} et 9^{kg}.

ANALYSES.

Dosage du carbone. — Matière employée, 1^{gr}. Carbone combiné, 0,0091; graphite, 0,0050; carbone total, 0,0141.

Dosage du silicium. — Matière employée, 1^{gr}. Oxygène absorbé, 0,400. Silice dosée, 0,0063. Silicium, 0,00294.

B. *Fonte Lorn.* — *a.* Barreau recuit soixante-douze heures.

ESSAI A LA TRACTION.

C.	A.	C.	A.
1.....	0	18.....	100
4.....	10	20.....	110
6.....	25	22.....	145
8.....	45	24.....	190
10.....	55	26.....	260
12.....	70	28.....	375
14.....	80	30.....	450
16.....	95		

Rupture à 30^{kg}. Allongement permanent : à 22^{kg}, 30. Limite élastique, de 20^{kg} à 21^{kg}.

ANALYSES.

Dosage du carbone. — Matière employée, 1^{gr}. Carbone combiné, **0,0124**; graphite, **0,0130**; carbone total, **0,0254**.

Dosage du silicium. — Matière employée, 1^{gr}. Oxygène absorbé, 0,391. Silice dosée, 0,0050. Silicium, **0,00233**.

b. Barreau recuit cent quarante-quatre heures.

ESSAI A LA TRACTION.

C.	A.	C.	A.
1.....	0	16.....	90
4.....	0	18.....	115
6.....	10	20.....	140
8.....	20	22.....	200
10.....	30	24.....	330
12.....	45	26.....	620
14.....	70	28.....	850

Rupture à 29^{kg}. Allongement permanent : à 14^{kg}, 0 ; à 16^{kg}, 5. Limite élastique, à 16^{kg}.

ANALYSES.

Dosage du carbone. — Matière employée, 1^{gr}. Carbone combiné, **0,0114**; graphite, **0,0078**; carbone total, **0,0192**.

Dosage du silicium. — Matière employée, 1^{gr}. Oxygène absorbé, 0,388. Silice dosée, 0,0056. Silicium, 0,00261.

La chaux vive exerce une action des plus énergiques sur la fonte : toute la superficie des barreaux est trouée, rongée, recouverte par places d'une croûte noirâtre, demi-fondue. Aussi le carbone total subit-il une diminution importante; il en est de même du silicium, dont les 35 centièmes disparaissent dans les barreaux DP, recuits cent quarante-quatre heures ([1]). MM. Deville et Debray ont signalé autrefois la combustion du charbon libre par la chaux, à des températures approchant de la fusion du platine ; j'ai été surpris de constater des effets du même genre au-dessous de 1200°; cela intéressera peut-être les métallurgistes.

Pour la fonte Lorn, la chaux vive est le cément qui donne à la fois le plus de résistance et les plus grands allongements; pour la fonte DP, on obtient presque d'aussi bons effets qu'avec l'hématite. Il est regrettable que l'altération des surfaces métalliques par la chaux diminue les avantages qu'offrirait son emploi.

V. — Recuit dans la poudre d'os calcinés.

A. *Fonte DP.* — *a.* Barreau recuit soixante-douze heures.

ESSAI A LA TRACTION.

C.	A.	C.	A.
1....	0	8.....	50
4.....	20	10.....	65
6.....	35	12.....	80

([1]) MM. Troost et Hautefeuille ont trouvé déjà qu'une fonte siliceuse, chauffée dans la chaux ou dans un silicate de chaux très basique, perd du silicium ; mais ces savants auteurs ne disent pas si la fonte était ou non fondue dans cette expérience. (*Voir* Troost et Hautefeuille, *Recherches sur la dissolution des gaz dans le fer, l'acier, la fonte et le manganèse* (*Ann. de Chimie et de Physique,* t. VII, p. 160).

C.	A.	C.	A.
14.....	95	26.....	180
16.....	120	28	195
18.....	120	30	220
20.....	135	32.....	250
22.....	150	34.....	275
24.....	165	36.....	335

Rupture à 36^{kg}. Allongement permanent : à 30^{kg}, 50.

ANALYSE.

Dosage du carbone. — Matière employée, 1^{gr}. Carbone combiné, **0,0284**; graphite, **0,0015**; carbone total, **0,0299**.

b. Barreau recuit cent quarante-quatre heures.

ESSAI A LA TRACTION.

C.	A.	C.	A.
1.....	0	22.....	70
4.....	0	24.....	80
6.....	0	26.....	90
8.....	0	28.....	100
10.....	10	30.....	125
12.....	20	32.....	150
14.....	30	34.....	180
16.....	40	36.....	230
18	50	38.....	310
20.....	60	40.....	400

Rupture à 40^{kg}. Allongement permanent : à 30^{kg}, 15. Limite élastique, à 29^{kg}.

ANALYSE.

Dosage du carbone. — Matière employée, 1^{gr}. Carbone combiné, **0,0221**; graphite, **0,0022**; carbone total, **0,0243**.

B. *Fonte Lorn.* — Barreau recuit soixante-douze heures.

ESSAI A LA TRACTION.

C.	A.	C.	A.
1.....	0	12.....	40
4.....	10	14.....	50
6.....	17	16.....	60
8.....	25	18.....	70
10.....	35		

Rupture à 19^{kg}.

ANALYSE.

Dosage du carbone. — Matière employée, 1^{gr}. Carbone combiné, 0,0303; graphite, 0,0009; carbone total, 0,0312.

Réaumur, ainsi que je l'ai dit plus haut, préconisait la poudre d'os calcinés comme le meilleur cément; d'après mes essais, ce serait le plus mauvais de tous et le charbon lui-même vaudrait presque mieux. Je soupçonne que cela vient de la faible conductibilité de la poudre d'os qui protège la fonte contre l'action de la chaleur. Toujours est-il que le carbone total ne diminue presque pas et qu'il se forme extrêmement peu de graphite.

Le recuit dans la poudre d'os a été entrepris pour vérifier les expériences de Réaumur, et aussi pour rechercher si le phosphate de chaux tribasique, qui n'est pas réductible par le charbon seul, ne pourrait pas céder du phosphore à la fonte. Je rendrai compte ultérieurement du résultat de ce travail.

VI. — Recuit dans le colcothar.

A. *Fonte DP.* — *a.* Barreau recuit trente-six heures.

ESSAI A LA TRACTION.

C.	A.	C.	A.
1.....	0	3.....	0
2.....	0	4.....	0

C.	A.	C.	A.
5.....	8	30.....	190
6.....	15	31.....	200
7.....	25	32.....	220
8.....	35	33.....	230
9.....	45	34.....	240
10.....	55	35.....	255
11.....	60	36.....	280
12.....	65	37.....	320
13.....	70	38.....	367
14.....	80	39.....	417
15.....	85	40.....	570
16.....	90	41.....	630
17.....	95	42.....	700
18.....	100	43.....	790
19.....	105	44.....	850
20.....	120	45.....	940
21.....	125	46.....	1050
22.....	130	47.....	1100
23.....	140	48.....	1200
24.....	150	49.....	1290
25.....	160	50.....	1360
26.....	160	51.....	1490
27.....	170	52.....	1600
28.....	175	53.....	1700
29.....	180	54.....	1890

Rupture à 54^{kg}. Allongement permanent : à 20^{kg}, 0; à 23^{kg}, 35. Limite élastique, vers 20^{kg}.

ANALYSE.

Dosage du carbone. — Matière employée, 0,9881. Carbone combiné, 0,0115, soit, pour 1^{gr}, **0,0116** ; graphite, 0,0085, soit, pour 1^{gr}, **0,0086**; carbone total, **0,0202**.

b. Barreau recuit soixante-douze heures.

ESSAI A LA TRACTION.

C.	A.	C.	A.
1.....	0	3.....	0
2.....	0	4.....	0

C.	A.	C.	A.
5.....	0	18.....	115
6.....	0	20.....	135
7.....	0	22.....	150
8.....	30	24....	170
9.....	32	26.....	180
10.....	32	28....	200
11.....	40	30.....	240
12....	52	32.....	300
13.....	52	34....	425
14.....	80	36....	570
15.....	90	38....	680
16.....	95	40.....	810
17.....	105		

Rupture à 41^{kg}. Allongement permanent : à 13^{kg}, 10. Limite élastique, de 11^{kg} à 12^{kg}.

ANALYSE.

Dosage du silicium. — Matière employée, 1^{gr}. Oxygène absorbé, 0,389. Silice dosée, 0,0107. Silicium, 0,00500.

c. Barreau recuit cent quarante-quatre heures.

ANALYSE.

Dosage du carbone. — Matière employée, 1^{gr}. Carbone combiné, 0,0080; graphite, 0,0116; carbone total, 0,0196.

Dosage du silicium. — Matière employée, 1^{gr}. Oxygène absorbé, 0,397. Silice dosée, 0,0107. Silicium, 0,00500.

B. *Fonte Lorn.* — *a.* Barreau recuit soixante-douze heures.

ESSAI A LA TRACTION.

C.	A.	C.	A.
1.....	0	6....	0
2.....	0	7.....	0
3.....	0	8....	10
4....	0	9.....	17
5.....	0	10.....	22

C.	A.	C.	A.
11.....	27	16.....	90
12.....	35	18.....	100
13.....	40	20.....	110
14.....	80	22.....	rupture.

Allongement permanent : à 14kg, 15. Limite élastique, à 13kg.

Cette éprouvette n'a pas été analysée.

b. Barreau recuit cent quarante-quatre heures.

ANALYSE.

Dosage du carbone. — Matière employée, 1gr. Carbone combiné, 0,0089; graphite, 0,0124; carbone total, 0,0213.

Dosage du silicium. — Matière employée, 1gr. Oxygène absorbé, 0,403. Silice dosée, 0,0070; silicium, 0,00327.

Les fabricants de fonte malléable ont toujours la précaution de mélanger une bonne quantité d'hématite ayant déjà servi avec le minerai cru. Celui-ci est trop prompt, trop actif; il détériore les pièces et fait disparaître les fins détails du moulage.

Le colcothar, on le comprend, présente ce défaut au plus haut degré; la couche externe des éprouvettes est détruite sur une épaisseur d'au moins 0m,003, mais ce qui reste est d'une qualité tout à fait remarquable. La fonte DP, pour laquelle le recuit au colcothar réussit mieux que pour la fonte Lorn, supporte 54kg avec des allongements comparables à ceux qu'on obtient dans l'hématite. J'espérais dépasser ces allongements en prolongeant la chauffe, mais il semble que le chiffre de 2400 à 2800 soit une limite au delà de laquelle on ne peut aller.

Outre l'inconvénient que je viens de signaler, le colcothar en a encore un autre : il se contracte, diminue beaucoup de volume, s'agglomère en morceaux, en laissant un vide autour de l'éprouvette. Cela est dû en partie

à la silice qu'il contient, et ce qui le prouve, c'est que tous les barreaux analysés ont gagné du silicium. Il n'est pas sans intérêt de rapprocher ce gain de silicium, dans un milieu aussi oxydant que le colcothar, de la perte subie au sein du charbon de bois en poudre.

Les fontes recuites au colcothar renferment moins de carbone combiné et beaucoup plus de graphite que les barreaux chauffés pendant le même temps dans l'hématite.

VII. — Recuit dans le colcothar mélangé avec 10 pour 100 de sel marin.

A. *Fonte DP.* — *a.* Barreau recuit soixante-douze heures.

ESSAI A LA TRACTION.

C.	A.	C.	A.
1.....	0	22.....	160
4.....	20	24.....	200
6.....	40	26.....	260
8.....	40	28.....	360
10.....	50	30.....	495
12.....	60	32.....	600
14.....	80	34	710
16.....	100	36.....	840
18.....	110	38. ...	960
20.....	140	39.....	rupture.

Forte soufflure. Allongement permanent : à 18^{kg}, 0 ; à 20^{kg}, 35. Limite élastique à 18^{kg}.

ANALYSE.

Dosage du carbone. — Matière employée, 1^{gr}. Carbone combiné, 0,0091 ; graphite, 0,0169 ; carbone total, 0,0260.

Dosage du silicium. — Matière employée, 1^{gr}. Oxygène absorbé, 0,373. Silice dosée, 0,0096. Silicium, 0,00448.

b. Barreau recuit cent quarante-quatre heures.

ESSAI A LA TRACTION.

C.	A.	C.	A.
1.....	0	26.....	110
4.....	0	28.....	140
6.....	10	30.....	200
8.....	20	32.....	400
10.....	30	34.....	600
12.....	40	36.....	790
14.....	50	38.....	980
16.....	60	40.....	1110
18.....	70	42.....	1350
20.....	80	44.....	1560
22.....	90	46.....	1800
24.....	100		

Rupture à 46^{kg}; forte soufflure. Allongement permanent : à 23^{kg}, 0; à 28^{kg}, 10. Limite élastique, vers 27^{kg}.

ANALYSES.

Dosage du carbone. — Matière employée, 1^{gr}. Carbone combiné, 0,0075; graphite, 0,0060; carbone total, 0,0135.

Dosage du silicium. — Matière employée, 1^{gr}. Oxygène absorbé, 0,403. Silice dosée, 0,0099. Silicium, 0,00462.

B'. *Fonte Lorn.* — *a.* Barreau recuit soixante-douze heures.

ESSAI A LA TRACTION.

C.	A.	C.	A.
1.....	0	14.....	90
4.....	15	16.....	135
6.....	30	18.....	180
8.....	45	20.....	240
10.....	60	22.....	360
12.....	75	24.....	500

Rupture à 25^{kg}. Allongement permanent : à 14^{kg}, 0; à 16^{kg}, 45. Limite élastique, à 14^{kg}.

ANALYSES.

Dosage du carbone. — Matière employée, 1^{gr}. Carbone combiné, 0,0127; graphite, 0,0041; carbone total, 0,0168.

Dosage du silicium. — Matière employée, 1^{gr}. Oxygène absorbé, 0,391. Silice dosée, 0,0058. Silicium, 0,00271.

b. Barreau recuit cent-quarante-quatre heures.

ESSAI A LA TRACTION.

C.	A.	C.	A.
1.....	0	16.....	95
4.....	15	18.....	135
6.....	30	20.....	205
8.....	40	22.....	425
10.....	50	24.....	650
12.....	60	25.....	700
14.....	85		

Rupture à 25^{kg}. Allongement permanent : à 14^{kg}, 15. Limite élastique, de 12^{kg} à 13^{kg}.

ANALYSES.

Dosage du carbone. — Matière employée, 1^{gr}. Carbone combiné, 0,0078; graphite, 0,0101; carbone total, 0,0179.

Dosage du silicium. — Matière employée, 1^{gr}. Oxygène absorbé, 0,396. Silice dosée, 0,0044. Silicium, 0,00205.

Plusieurs industriels substituent à l'hématite, employée ordinairement comme cément, des mélanges de diverses substances, pour lesquels beaucoup de brevets ont été pris, mais dont, le plus souvent, la composition est tenue secrète. Je n'ai pas jugé à propos d'entrer dans cette voie, quoiqu'il soit certainement facile d'imaginer une foule de céments mixtes plus ou moins compliqués. D'abord l'amélioration est assez problématique, et, de plus, les réactions qui s'y passent ne seraient rien moins que nettes. Toutefois, j'ai

voulu voir si le chlorure de sodium, en présence de l'oxyde de fer et du charbon de la fonte, ne pourrait pas donner lieu à l'élimination du silicium. L'événement a répondu à mon attente, au moins pour la fonte Lorn, dont le barreau *b* a perdu 0,00100 de silicium, soit 30 pour 100 de la quantité primitive. Au contraire, pour la fonte DP, bien plus manganésifère que Lorn, l'effet a eu lieu en sens inverse, comme si le chlore du sel marin avait servi de véhicule à de la silice, empruntée au colcothar, et l'avait fait pénétrer dans les barreaux. Néanmoins, la proportion de silicium gagnée de cette façon par la fonte DP est moindre que dans le colcothar seul.

L'addition de sel marin au colcothar n'a entravé ni la décarburation ni la production de graphite; elle a réduit dans une assez large mesure l'altération des surfaces. Les essais à la traction ont fourni d'excellents résultats, qui auraient été encore plus concluants si les barreaux DP ne s'étaient rompus trop tôt, à cause d'une forte soufflure. Sans cet accident fâcheux, la charge de rupture eût probablement dépassé 50^{kg}. Les allongements ont suivi une progression parfaitement régulière, tant que la limite élastique n'a pas été dépassée.

VIII. — Cémentation de la fonte malléable.

La fonte malléable se cémente, comme le fer doux, dans des matières charbonneuses, et il suffit pour cela d'un temps très court. Elle acquiert un grain serré et prend assez de dureté par la trempe pour qu'on en puisse faire des ciseaux, des instruments tranchants de toute sorte, et même des rasoirs. La plupart des bijoux dits en acier sont fabriqués de cette manière.

Les barreaux suivants de fonte DP et de fonte Lorn ont été cémentés après un recuit de soixante-douze heures dans l'hématite.

A. *Fonte DP.*

ESSAI A LA TRACTION.

C.	A.	C.	A.
1.....	0	25.....	155
2.....	10	26.....	160
3.....	18	27.....	180
4.....	20	28....	200
5.....	20	29.....	208
6.....	27	30.....	215
7.....	30	31.....	255
8.....	30	32.....	330
9.....	35	33.....	380
10.....	40	34.....	445
11.....	50	35.....	540
12.....	55	36.....	630
13.....	75	37.....	720
14.....	90	38.....	790
15.....	95	39.....	860
16.....	100	40.....	970
17.....	105	41.....	1050
18.....	105	42.....	1140
19	115	43.....	1240
20.....	120	44.....	1340
21.....	130	45.....	1440
22.....	135	46.....	1540
23.....	145	47....	1650
24.....	145	48.....	rupture

Allongement permanent : à 12^{kg}, 0; à 13^{kg}, 25. Limite élastique, à 12^{kg}.

ANALYSES.

Dosage du carbone. — I. Matière employée, 0,9872. Carbone combiné, 0,0098. Graphite, 0,0121.

II. Matière employée, 1,0007. Carbone combiné, 0,0097; graphite, 0,0089.

Moyenne dans 1^{gr} : carbone combiné, 0,0098; graphite, 0,0105; carbone total, 0,0203.

Dosage du silicium. — Matière employée, 1^{gr}. Oxygène absorbé, 0,401. Silice dosée, 0,0092. Silicium, 0,00430.

B. *Fonte Lorn.*

ESSAI A LA TRACTION.

C.	A.	C.	A.
1.....	0	17.....	86
2.....	5	18.....	90
3.....	10	19.....	90
4.....	15	20.....	95
5.....	20	21.....	100
6.....	20	22.....	112
7.....	35	23.....	120
8.....	40	24.....	132
9.....	45	25.....	145
10.....	50	26.....	165
11.....	70	27.....	180
12.....	70	28.....	215
13	70	29.....	260
14	80	30.....	290
15.....	80	31	rupture
16.....	80		

Allongement permanent à 11^{kg} : 15. Limite élastique, à 10^{kg}.

ANALYSES.

Dosage du carbone. — Matière employée, 0,9992. Carbone combiné, 0,0121. Pour 1^{gr}, 0,0121; graphite, 0,0134. Pour 1^{gr}, 0,0134; carbone total, 0,0255.

Dosage du silicium. — Matière employée, 1^{gr}. Oxygène absorbé, 0,348. Silice dosée, 0,0086. Silicium, 0,00402.

La cémentation a eu pour principal effet de rendre les allongements très irréguliers en les diminuant pour la fonte DP, en les augmentant un peu pour la fonte Lorn. La charge de rupture a aussi une tendance à s'accroître.

Les deux fontes ont acquis très peu de carbone (2 mil-

lièmes), et ce carbone gagné est exclusivement du graphite, différence essentielle avec la cémentation du fer.

Quant au silicium, le barreau DP en aurait perdu 2 dix-millièmes, tandis que Lorn en aurait gagné 1 millième. Ces quantités sont à peine supérieures aux erreurs probables des analyses.

IX. — Recherches sur la nature du carbone des fontes malléables.

On sait que M. Berthelot [1], en s'appuyant sur les expériences de M. Brodie, a institué une méthode générale qui permet de distinguer et de séparer, dans un mélange de divers carbones, le diamant, le graphite et le carbone amorphe.

Ce procédé consiste à attaquer la substance charbonneuse par le chlorate de potasse et l'acide azotique fumant : le diamant reste inaltéré, le carbone amorphe se dissout, et le graphite donne une matière insoluble, l'*oxyde graphitique,* décomposable par la chaleur avec déflagration. M. Berthelot a proposé d'affecter la dénomination de *graphite* aux seuls carbones qui fournissent un pareil oxyde, et ce savant chimiste a décrit trois variétés de graphite véritable, différant entre elles par la couleur, l'aspect et les propriétés de l'oxyde graphitique qui résulte de leur transformation. Ce sont :

1° La plombagine.

« L'oxyde graphitique qui en dérive se présente à l'état humide, sous forme de paillettes micacées, d'un jaune pâle. Lorsqu'il se dessèche, même à la température ordinaire, il s'agglomère en plaques brunes, amorphes, tenaces, dans lesquelles la structure primitive a disparu. »

---

(1) Berthelot, *Annales de Chimie et de Physique,* 4e série, t. XIX, p. 405, et t. XXX, p. 419.

2° Le graphite électrique.

« L'oxyde graphitique du graphite électrique offre l'aspect d'une poudre marron, laquelle ne s'agglomère pas sensiblement pendant la dessiccation. »

3° Le graphite de la fonte.

« L'oxyde graphitique de la fonte se présente en écailles jaune verdâtre, mieux développées que celles de l'oxyde de la plombagine, et qui ne s'agglomèrent en aucune façon pendant la dessiccation. »

M. Berthelot a soumis à ce genre d'examen plus de cent variétés de carbone; peut-être celui des fontes malléables est-il le seul qui n'ait pas été traité ainsi. J'ai cru bien faire en lui appliquant la méthode générale.

Nous avons vu que la majeure partie de ce carbone, tel qu'on l'extrait des barreaux recuits, résiste à la combustion dans le moufle; mais qu'il est toujours parfaitement amorphe, en sorte qu'il participe à la fois aux propriétés du graphite et du carbone combiné. De plus, dans la fonte Lorn, il offre cette particularité singulière d'être si bien dissimulé au milieu de la masse métallique, qu'on ne peut le découvrir qu'à l'analyse, quoique sa proportion dépasse 1,5 pour 100. « Il serait intéressant, dit M. Berthelot, de savoir s'il n'existe pas quelque relation entre les propriétés diverses des fontes ou des aciers et la nature amorphe ou graphitique du carbone qui s'y trouve à l'état de combinaison. » Assurément, dans le cas de la fonte malléable, les circonstances spéciales dans lesquelles ce carbone est mis en liberté ajoutent un intérêt de plus à la solution d'un tel problème. J'ai donc mis en digestion avec l'acide nitrique fumant et le chlorate de potasse le carbone extrait des fontes suivantes :

a. Lorn. . . . *b*. Toga. . . .	Barreaux témoins, non recuits.
c. Toga. . . . *d*. UHM. . . .	Barreaux recuits à l'hématite.

e. Lorn.... } Barreaux recuits dans l'hématite, dans le colcothar, et dans un mélange de colcothar et de sel marin.
f. DP.... }

Les carbones *a* et *b* ont été préparés par le procédé Boussingault (bichlorure de mercure), à la façon ordinaire.

Les barreaux *c*, *d*, *e*, *f* ont également été attaqués par le bichlorure de mercure; mais, au lieu de volatiliser les sels de mercure insolubles dans un tube traversé par un courant d'hydrogène, on a fait cette opération dans un creuset de porcelaine fermé. Le graphite restant a été purifié des substances étrangères qu'il pouvait contenir encore (silice, fer, etc.) par un traitement à l'acide fluorhydrique concentré et par une digestion prolongée, à chaud, avec de l'acide chlorhydrique pur et fumant, suivie d'un lavage complet à l'eau bouillante. Puis on a chauffé au rouge pendant quelques instants, au contact de l'air, pour éliminer le carbone amorphe.

Une autre portion des mêmes barreaux *e*, *f* a été simplement dissoute dans l'acide chlorhydrique étendu, à une douce chaleur. Le dépôt noir insoluble, bien lavé, a été soumis à la série de purifications indiquées précédemment (HFl, HCl, lavage et chauffage au rouge).

Tous ces carbones, examinés au microscope (obj. 7, oc. 4, Hartnack; grossissement 450 diamètres), ont paru absolument amorphes. Ils tachent les doigts, comme la plombagine, et présentent la plupart du temps une structure globulaire bien accusée; cette structure est surtout nette pour les échantillons *e* et *f*, retirés des fontes Lorn et DP par l'acide chlorhydrique étendu. Ce dernier carbone est constitué par de petites sphères microscopiques, régulières, toutes du même diamètre, et qui offrent absolument l'apparence de grains de sable d'un noir mat, sans aucune trace de cristallisation.

Sous l'influence du chlorate de potasse et de l'acide azotique fumant, les carbones *a* et *b* (barreaux non re-

cuits) se sont dissous intégralement, quoique l'analyse ait paru indiquer dans la fonte de Toga témoin quelques traces de graphite.

Tous les autres échantillons énumérés plus haut ont engendré de véritables *oxydes graphitiques*, dont il me reste à donner la description.

c Toga. — Poudre tout à fait noire, légèrement gélatineuse et se déposant très lentement au sein de l'eau pure, s'agglomérant à peine par la dessiccation.

d UHM. — Poudre fine, d'un beau jaune d'or, nullement gélatineuse, se déposant très bien et ne s'agglomérant aucunement quand on la dessèche.

e Lorn. — Le graphite de Lorn *extrait par le bichlorure de mercure* donne un oxyde graphitique en poudre amorphe, d'un jaune clair, qui, lorsque le lavage est complet, reste en suspension dans l'eau presque indéfiniment, à la manière des argiles. En se desséchant, la matière se contracte et s'agglomère visiblement, en prenant une nuance un peu plus foncée.

Le graphite de la même fonte, *extrait par l'acide chlorhydrique étendu*, se transforme en une masse volumineuse et gélatineuse, d'un vert très foncé, presque noir, ne se déposant plus quand elle est bien lavée, et se contractant considérablement par la dessiccation, comme l'alumine.

f DP. — La fonte DP, traitée par le bichlorure de mercure, engendre un oxyde graphitique pulvérulent, noir verdâtre, semblable à celui de Toga. L'oxyde qu'on obtient après l'attaque de cette fonte par l'acide chlorhydrique est de tous points analogue à celui que la fonte Lorn produit dans les mêmes circonstances.

Les divers oxydes graphitiques dérivés du graphite des fontes malléables que j'ai examinées possèdent tous la propriété de se détruire brusquement, vers 200° au plus, avec une vive déflagration, en produisant un *oxyde pyrographitique* qui ressemble à du noir de fumée. Le foisonnement de la matière, le volume occupé par l'oxyde pyrographitique sont moins considérables que ceux qu'on

observe avec l'oxyde dérivé du graphite des fontes grises.

J'ai fait déflagrer dans un tube une certaine quantité d'oxyde graphitique gélatineux de la fonte Lorn (attaquée par l'acide chlorhydrique); en traitant par le chlorate de potasse et l'acide nitrique le produit de la transformation, j'ai régénéré très facilement l'oxyde graphitique primitif, avec le même aspect et les mêmes propriétés qu'auparavant.

En résumé, le graphite des fontes malléables donne naissance à des dérivés bien distincts de l'oxyde graphitique des fontes grises. Ils se rapprochent tout à fait de celui-ci par la propriété qu'ils ont de déflagrer, mais ils s'en éloignent par un ensemble de caractères physiques très tranchés. En second lieu, nous voyons aussi qu'à chaque espèce de fonte malléable paraît correspondre un oxyde graphitique spécial, contrairement à ce qu'on observe pour les fontes grises. Il arrive même que deux fontes très analogues, comme Lorn et UHM, préparées avec le même minerai, mais par des procédés métallurgiques différents, fournissent deux oxydes graphitiques différents dans les mêmes circonstances chimiques. Enfin, le graphite extrait d'une fonte malléable par les acides, dans des conditions, par conséquent, où l'hydrogène naissant peut intervenir, engendre un oxyde bien distinct de celui que donne le graphite de la même fonte lorsqu'on le prépare par le procédé Boussingault, c'est-à-dire en dehors de toute intervention de l'hydrogène.

Le graphite des fontes malléables constitue donc une variété particulière de carbone, différant, par sa structure, son mode de formation et ses dérivés, du graphite cristallisé qui se rencontre communément dans les autres espèces de fers carburés. C'est un véritable *graphite amorphe,* dont la nature a sans doute, comme le pense M. Berthelot, une certaine influence sur les propriétés du métal qui le renferme. Au reste, il paraîtra naturel que ce carbone,

formé vers 1000° environ, par l'action de la chaleur sur un barreau solide ([1]), soit d'une autre espèce que le graphite ordinaire, lequel est cristallisé et se dépose par le refroidissement, au sein de la fonte liquide, à une température supérieure à 1200°.

CHAPITRE IV.

RECUIT DANS DES MILIEUX GAZEUX.

Pendant toutes les manipulations que l'on fait subir à la fonte en Métallurgie, lorsqu'on la transforme soit en fer doux, soit en acier, soit en fonte malléable, elle se trouve perpétuellement et d'une façon nécessaire en contact direct avec trois gaz, qui sont : l'oxygène et l'azote de l'air, ainsi que l'hydrogène, produit par la décomposition de la vapeur d'eau.

L'action de l'oxygène est depuis longtemps bien connue; on sait qu'il se porte d'abord sur le fer, de préférence aux autres éléments constitutifs de la fonte, et qu'il ne réagit sur ceux-ci que postérieurement. M. Chevreul a démontré que le peroxyde de fer est le véritable comburant du carbone dans le puddlage ([2]).

Quant à l'hydrogène et à l'azote, les métallurgistes ne s'en sont jamais préoccupés. On a admis jusqu'à présent, par une sorte d'accord tacite, de *postulatum,* qu'ils n'avaient et ne pouvaient avoir de réaction propre sur le

---

([1]) Le graphite que l'on rencontre dans certains fers météoriques ne pourrait-il pas avoir une origine analogue? M. Berthelot a constaté, il est vrai, que le carbone extrait du fer de Cranbourne engendre un oxyde identique à celui de la fonte grise, et que la pierre d'Orgueil ne renferme que du carbone amorphe; mais, d'autre part, M. Lawrence Smith (*Ann. de Chimie et de Physique*, t. IX, octobre 1876) a retiré de quelques autres météorites américaines des oxydes graphitiques gélatineux, très analogues à ceux que j'ai obtenus moi-même avec les fontes malléables.

([2]) *Voir* LE CHATELIER, *Note sur la théorie de l'affinage de la fonte* (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. XXVI, p. 75).

fer carburé. Tout au plus a-t on constaté que l'hydrogène, en passant sur la fonte et sur l'acier au rouge, engendre un peu d'ammoniaque, et, d'autre part, qu'il peut servir à transporter, pour ainsi dire mécaniquement, du carbone pur, à travers lequel il passe, sur du fer placé à une certaine distance de ce carbone.

Quoique l'opinion qui attribue à l'hydrogène, et surtout à l'azote, une inertie complète fût au plus haut degré une opinion probable, j'ai tenu à la vérifier à l'occasion des recherches précédentes. Les résultats que j'ai obtenus ont été si différents de ce que je supposais, que je demande la permission de rapporter mes expériences en détail, afin qu'on puisse juger des précautions que j'ai prises pour éviter toute erreur.

A. Recuit de la fonte dans l'hydrogène pur.

MM. Troost et Hautefeuille, à l'occasion de leur très beau et très intéressant travail sur la dissolution des gaz dans le fer, l'acier, la fonte et le manganèse ([1]), ont chauffé de la fonte dans l'hydrogène pur, soit vers 800°, soit à une température supérieure à son point de fusion. Les savants chimistes ont mesuré le volume du gaz absorbé par la fonte; mais ils n'ont point examiné les variations de poids qu'elle subissait, ni les modifications d'ordre chimique qu'elle avait pu éprouver. C'est à cet examen que sont consacrées les expériences qui suivent.

Expérience I. — Dans un tube en platine, neuf et parfaitement propre en dedans et en dehors, long de $0^m,30$, on a introduit trois nacelles, savoir :

Nacelle a, en platine, contenant des fragments assez gros de fonte DP, non pesés;

Nacelle b et *nacelle c*, en porcelaine de Bayeux, calci-

([1]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. VII, p. 155.

nées d'abord au moufle, pesées après refroidissement dans un étui de verre, et pesées de nouveau après qu'on y avait placé de la fonte DP en petits morceaux.

Le tube de platine a été glissé dans un tube en porcelaine, reposant sur une bonne grille à gaz, et communiquant avec une source d'hydrogène pur et sec, de telle façon que ce gaz passât d'abord sur la nacelle *a*, puis sur la nacelle *b*, enfin sur la nacelle *c*. A l'autre extrémité du tube de porcelaine j'avais adapté un tube rempli de chlorure de calcium fondu, qui aboutissait à une éprouvette contenant une solution neutre et étendue de nitrate d'argent. Le tout était monté avec des tuyaux de plomb de petit calibre et des bouchons soigneusement recouverts d'une épaisse couche de mastic; un bout de caoutchouc désulfuré, long de $0^m,10$ environ, réunissait le tube de porcelaine au producteur d'hydrogène ([1]).

Après m'être assuré que l'appareil tenait l'hydrogène, sans la moindre fuite, sous une pression de $0^m.35$ d'eau, j'ai fait passer le courant à froid, pour chasser l'air, pendant une heure et demie, puis j'ai allumé la grille. La température n'a pas été bien constante, à cause des variations dans la pression du gaz d'éclairage aux différentes heures de la journée: j'estime qu'elle a pu osciller entre 700° et 900°.

Le recuit a duré vingt et une heures, après quoi l'on a laissé refroidir pendant deux heures et demie dans le courant d'hydrogène et l'on a retiré les nacelles ([2]). Les petits morceaux de fonte n'avaient contracté aucune adhérence, ni entre eux ni avec la porcelaine : *ils étaient devenus très malléables*. Leur surface était d'un gris métallique un peu terne et comme plombé, sans trace d'oxydation et sans dépôt charbonneux. Le tube de verre qui plongeait

---

([1]) L'appareil à hydrogène était celui qui m'avait servi pour le dosage du carbone; j'en ai donné la description dans le Chapitre I.

([2]) La nacelle *c* s'étant renversée lors de cette opération, la fonte qu'elle contenait a été perdue.

dans le nitrate d'argent présentait un léger anneau noir rougeâtre, prouvant que l'hydrogène avait pris à la fonte quelques traces de soufre, de phosphore ou d'arsenic. Au reste, la majeure partie du sel avait été réduite par l'hydrogène avant qu'on eût commencé à chauffer les nacelles, et l'argent s'était déposé en flocons métalliques brillants.

Nacelle b.

Poids de la fonte avant recuit............	gr 0,8738
» après recuit de 21h.......	0,8577
Perte de poids en 21h.....	0,0161
Pour 1gr............................	0,0184

Nacelle c.

Poids de la nacelle vide avant recuit.......	gr 22,58375
» après recuit de 21h.	22,58410
La nacelle a gagné.....	0,00035

On a replacé les nacelles dans le tube en garnissant la nacelle *b* avec des fragments de fonte, déjà recuits vingt et une heures, et empruntés à la nacelle *a*. Après une nouvelle chauffe de vingt-deux heures :

Nacelle b.

Poids de la fonte après recuit de 21h.......	gr 0,8577
» de 43h.......	0,8480
Perte de poids en 22h.....	0,0097
Pour 1gr............................	0,0113
Perte totale de poids en 43h..............	0,0258
Pour 1gr............................	0,0295

Nacelle c.

Nacelle vide avant recuit................	gr 22,58375
» après 43h.......	22,58350
En 43h la nacelle a perdu.....	0,00025

Poids de la fonte déjà recuite 21^h.........	$\overset{gr}{0},4966$
» recuite de nouveau 22^h....	0,4919
Perte en 22^h.....	0,0047
Pour 1^{gr}............................	**0,0094**

On a dosé le silicium dans le contenu de la nacelle *b*, qui avait été chauffé quarante-trois heures. On a trouvé :

Silice, 0,0078. Silicium, 0,00364, soit, pour 1^{gr}, **0,00416**. Perte de silicium rapportée à 1^{gr}, **0,00037**.

Cette perte est fort petite, mais je crois pouvoir affirmer qu'elle est réelle, en raison de la précision que comporte le procédé d'analyse et du soin que j'y ai apporté.

Expérience II. — La perte très considérable, observée dans l'expérience précédente, démontre évidemment que du carbone a été enlevé à la fonte en même temps que des traces de silicium. On ne saurait soutenir que ce carbone a disparu à l'état de sulfure ; il faudrait admettre dans la fonte une proportion de soufre tout à fait invraisemblable. D'un autre côté, si de l'oxygène avait pu pénétrer dans le tube, le fer aurait été brûlé en même temps que le carbone, et rien de pareil n'a été constaté. L'hydrogène était d'une pureté aussi grande que possible, son débit très lent, et au surplus la fonte renfermée dans la nacelle *a* n'eût pas manqué d'absorber ce qu'il eût pu contenir encore de substances étrangères. Il en résulte, de toute nécessité, que l'hydrogène a dû agir chimiquement sur la fonte et se combiner au carbone. J'ai tenu néanmoins à posséder la preuve directe de la disparition du carbone et de la formation d'hydrogène carboné. Pour cela, j'ai ajouté à la suite de l'éprouvette à nitrate d'argent un tube en verre vert rempli d'oxyde de cuivre [1], et j'ai eu la précaution de monter l'appareil entier d'une seule pièce, en supprimant le petit caoutchouc qui réunissait ses deux parties dans

(1) Calciné longtemps et fortement dans un creuset de platine.

l'expérience I. J'ai opéré de nouveau sur trois nacelles qui, cette fois, ont été pesées toutes les trois. Ce sont :

Les *nacelles a* et *b*, en porcelaine de Saxe, contenant de la fonte Lorn en petits grains ;

La *nacelle c*, en porcelaine de Bayeux, renfermant de la fonte DP.

Le recuit a duré quarante-six heures sans interruption, avec deux heures et demie de courant à froid pour chasser l'air, et deux heures et demie de refroidissement dans l'hydrogène. Je dirai de suite, pour n'y plus revenir, que l'aspect, la malléabilité de la fonte ainsi traitée se sont trouvés les mêmes que dans la première expérience.

Seize heures après le commencement du chauffage, on a fait communiquer le tube à oxyde de cuivre avec deux flacons à moitié remplis d'eau de baryte bien limpide. Au bout de deux heures, aucun trouble ne s'était produit. L'hydrogène, après son passage sur la fonte, était exempt d'acide carbonique. On a chauffé alors l'oxyde de cuivre, en activant le courant gazeux, et en vingt minutes on a recueilli un abondant précipité de carbonate de baryte. Il s'était donc formé un carbure d'hydrogène par la réaction de l'hydrogène sur la fonte.

Voici le résultat de la pesée des nacelles :

Nacelle a.

Poids de la fonte Lorn avant recuit........	1gr,0679
» après recuit de 46^h..	1,0524
Perte de poids en 46^h............	0.0155
Pour 1gr.............	0,0145

Nacelle b.

Poids de la fonte Lorn avant recuit........	0gr,5851
» après recuit......	0,5679
Perte de poids en 46^h............	0,0172
Pour 1gr.............	0,0293

Nacelle c.

Poids de la fonte DP avant recuit........	gr 0,8661
» après recuit........	0,8609
Perte de poids en 46ʰ............	0,0052
Pour 1gr..............	0,0060

Les nacelles *a* et *b* ont perdu chacune 0,0008; la nacelle *c* n'a pas varié de poids.

Ces chiffres mettent en relief l'influence de la température sur la réaction dont il s'agit. La nacelle *b*, située vers le milieu du tube, et par suite mieux chauffée que les deux autres, a perdu beaucoup plus que celles-ci.

On a dosé le silicium dans le contenu de la nacelle *b* et le carbone dans la fonte des nacelles *a* et *c*.

Dosage du silicium : nacelle *b*, fonte Lorn. — Silice dosée, 0,0034; silicium, 0,00159, soit, pour 1gr, 0,00271. Perte de silicium rapportée à 1gr, 0,00033.

Dosage du carbone : nacelle *a*, fonte Lorn. — Carbone combiné, 0,0196, soit, pour 1gr, 0,0183. Graphite, trace douteuse. Perte de carbone rapportée à 1gr, 0,0144. Perte de poids trouvée directement, 0,0145.

Nacelle *c*, fonte DP. — Carbone combiné, 0,0200; pour 1gr, 0,0230. Graphite, 0. Perte de carbone pour 1gr, 0,0064. Perte de poids trouvée directement, 0,0060.

C'est donc bien à l'élimination du carbone qu'est due la perte de poids, et l'analyse achève de prouver que l'hydrogène exerce une action réellement décarburante. Il ne s'est pas formé de graphite, et cela devait être, puisque le carbone s'unit à l'hydrogène à mesure qu'il se sépare du fer. On comprend aussi que la fonte recuite de cette manière ait une si grande malléabilité.

Divers indices m'avaient porté à penser que la réaction dont nous nous occupons est plus compliquée qu'elle ne le

paraît tout d'abord. En particulier, j'avais remarqué que le carbone qu'on retire de la fonte, après le traitement par l'hydrogène, brûle au moufle avec une flamme très visible et très persistante. Ce phénomène, que je n'ai observé dans aucune des nombreuses analyses que j'ai faites, semblerait indiquer qu'il est resté plus ou moins d'hydrogène dans ce carbone. Pour vérifier le fait, j'ai entrepris une troisième expérience.

Expérience III. — De la fonte Lorn, en très petits morceaux bien débarrassés de poudre, a été chauffée dans l'hydrogène pendant quatre-vingt-douze heures, avec toutes les précautions indiquées précédemment. L'appareil employé était le même que dans l'expérience II; on avait seulement supprimé la colonne d'oxyde de cuivre. Je me suis assuré qu'il tenait de la façon la plus absolue, même sous une pression très forte.

On a analysé la fonte recuite par le procédé ordinaire; mais, au lieu de brûler le carbone au moufle, on a effectué cette combustion dans un courant d'air très lent, parfaitement desséché par son passage à travers la potasse récemment fondue. Un petit tube à ponce sulfurique était destiné à recueillir l'eau formée, et j'avais interposé entre ce tube et l'aspirateur un flacon renfermant de l'acide sulfurique concentré et pur.

Quoique MM. Troost et Hautefeuille aient démontré que l'hydrogène dissous dans la fonte s'en dégage lors de l'attaque au bichlorure de mercure, j'ai maintenu le carbone, avant la combustion, dans le vide sec pendant une heure, afin de lui soustraire l'hydrogène qu'il aurait pu retenir par simple porosité.

Soit que la température ait été moins élevée que dans les deux premiers recuits, soit pour toute autre cause, la perte de poids de la fonte Lorn a été assez faible, mais cette circonstance ne fait que rendre plus frappants les résultats obtenus.

Fonte Lorn employée	gr 1,5228
» recuite	1,5150
Perte de poids en 92^h	0,0078
Pour 1^{gr}	0,0307

Dosage du carbone. — Matière employée, 0,8754. Carbone combiné, 0,0269, soit, pour 1^{gr}, 0,0307 ; graphite, 0.

Dosage de l'hydrogène. — Eau formée, 0,0146. Hydrogène, 0,00162.

C'est ce que contient 0^{gr},207 de naphtaline.

Pour 1^{gr} de fonte recuite : hydrogène, 0,0019.

En retranchant cet hydrogène du carbone dosé, on obtient la véritable quantité de carbone contenue dans la fonte recuite, soit, pour 1^{gr}, 0,0307 — 0,0019 = 0,0288.

Il y avait donc dans ce carbone 6,4 pour 100 d'hydrogène (1).

Expérience IV. — L'expérience II, rapportée plus haut, pouvait encore, à la grande rigueur, laisser prise à une objection. On pouvait supposer que le carbonate de baryte recueilli avait été produit par la combustion d'un peu d'oxyde de carbone existant normalement à l'état de dissolution dans la fonte, ou bien encore ayant pénétré dans le tube de porcelaine par endosmose. Pour écarter cette cause d'incertitude, j'ai opéré de la façon suivante.

J'ai rempli de fonte DP concassée (environ 120^{gr}) un tube de platine fermé à ses deux extrémités par deux lames de platine minces, percées de trous. Le tube a été introduit

(1) M. Boussingault (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. XIX, p. 102) a dosé également jusqu'à 2 et 3 pour 100 d'hydrogène dans le carbone extrait des fontes blanches ordinaires, même après que ce carbone avait été exposé pendant deux jours dans le vide sec. M. Boussingault admet que l'hydrogène a été retenu dans la matière charbonneuse par simple porosité. Quoi qu'il en soit, la flamme observée pendant la combustion du carbone des expériences II et III ci-dessus, ainsi que la dose considérable (6,4 pour 100) d'hydrogène trouvé, montrent que nous avons affaire ici, non pas seulement à un phénomène d'adhérence mécanique, mais, en grande partie du moins, à une véritable combinaison.

dans un tube en porcelaine de Berlin, long de $1^m,20$, de $0^m,019$ de diamètre intérieur, émaillé extérieurement et intérieurement, et tenant le vide d'une manière absolue. Par une de ses extrémités, le tube de porcelaine communiquait avec un appareil fournissant de l'hydrogène absolument pur [1], desséché par son passage à travers plusieurs éprouvettes pleines de potasse fondue et d'acide phosphorique anhydre, qu'on refroidissait à l'aide d'un courant d'eau continu. L'autre bout du tube en porcelaine portait un tube en U, rempli de chlorure de calcium fondu, à travers lequel le gaz pouvait se dégager dans les flacons destinés à le recueillir. La fonte a été chauffée dans l'hydrogène, d'abord pendant soixante-dix heures, à une température un peu supérieure au rouge sombre, afin de la dépouiller de l'oxyde de carbone qu'elle tenait en dissolution, ainsi que des traces d'oxyde de fer dont la surface des morceaux pouvait être souillée. J'ai ensuite porté la température au rouge très vif, et, après avoir clos l'extrémité du tube par où l'hydrogène se dégageait, j'ai établi une bonne pression dans tout l'appareil et je l'ai abandonné à lui-même pendant seize heures. Ce temps écoulé, j'ai ouvert l'appareil, j'ai recueilli environ 300^{cc} du gaz qui en sortait, et j'ai fait passer le courant d'hydrogène sans interruption pendant trente-deux heures. Durant cette dernière période de l'opération, j'ai recueilli deux nouvelles prises de gaz, de 300^{cc} chacune.

La fonte DP, qui, dans cette expérience, a acquis une grande malléabilité, a été analysée après la première chauffe de soixante-dix heures et après la deuxième chauffe de quarante-huit heures.

I. Fonte DP, chauffée soixante-dix heures dans l'hydrogène, au rouge sombre.

---

(1) J'avais pris soin de vérifier que toutes les parties de cet appareil (tubes de plomb et de porcelaine, robinets, etc.) tenaient rigoureusement le vide de la pompe à mercure.

Poids de la fonte introduite dans le tube..	gr 122,9776
» après le recuit..........	122,6210
Perte de poids..................	0,3566
Soit, pour 1gr.........	0,0029

Dans 1gr de fonte recuite on a dosé : carbone combiné, 0,0184; graphite, 0,0118; carbone total, 0,0302.

II. Fonte DP, chauffée dans l'hydrogène, soixante-dix heures au rouge sombre et ensuite quarante-huit heures au rouge vif.

Poids de la fonte, déjà recuite soixante-dix heures, introduite dans le tube : 110gr,0532 ([1]).

Dans 1gr de fonte, après la deuxième chauffée, on a dosé : carbone combiné, 0,0139; graphite, 0,0040; carbone total, 0,0179.

Près de 41 pour 100 du carbone total ont donc disparu lors de la deuxième chauffe, et, chose curieuse, la perte a surtout porté sur le graphite, qui s'était formé d'abord, à cause du peu d'élévation de la température, et qui a été éliminé ensuite au rouge vif. Le fait de la décarburation est, par conséquent, de la plus grande évidence.

Restait à démontrer par une épreuve directe, dans le gaz recueilli, la présence d'un carbure d'hydrogène. Ce carbure se trouvant mélangé avec un volume d'hydrogène pur relativement énorme, la difficulté d'une pareille recherche était considérable, et j'y aurais sans doute échoué si M. Berthelot n'avait bien voulu me venir en aide et me rendre le très grand service d'appliquer lui-même à cette analyse délicate les procédés si élégants et si précis que la Science lui doit. Qu'il me permette de le remercier ici de son obligeante et décisive intervention.

M. Berthelot a constaté que le gaz recueilli ne contenait aucune trace appréciable d'acide carbonique, d'oxyde

([1]) Quelques petits morceaux de fonte s'étant échappés du tube de platine pendant qu'on le retirait du tube de porcelaine, le poids de la fonte après recuit au rouge vif n'a pas été déterminé.

de carbone, ni d'acétylène [1]; mais il y a décelé nettement la présence, en quantité d'ailleurs fort petite, d'un hydrocarbure non absorbable par le chlorure cuivreux acide ou ammoniacal. Selon toute apparence, cet hydrocarbure est du gaz des marais C^2H^4.

La conclusion qui se dégage de ces expériences, c'est que l'hydrogène décarbure la fonte vers 800°, avec production de corps hydrocarbonés gazeux, probablement forméniques, et qu'une certaine portion d'hydrogène demeure combinée au carbone qui reste dans le métal [2].

B. — Recuit de la fonte dans l'azote pur.

Expérience I. — J'ai chauffé au rouge de la fonte de Toga dans une atmosphère d'azote. On a rarement l'occasion, en Chimie, de produire un courant de ce gaz très prolongé et parfaitement dépouillé d'oxygène; il faut recourir pour cela à des dispositifs spéciaux. Voici l'appareil dont j'ai fait usage, tel que je l'avais vu fonctionner il y a quelques années dans le laboratoire de M. Schlœsing (*fig.* 5).

A est un tube de verre, de $0^m,03$ de diamètre intérieur et de $1^m,80$ de long, un peu rétréci à son extrémité inférieure. Il est rempli de copeaux de cuivre, sur lesquels tombe goutte à goutte de l'acide chlorhydrique du com-

---

(1) On ne pouvait s'attendre à y rencontrer de l'acétylène, puisque M. Berthelot a fait voir que ce gaz est décomposé au rouge par le fer. Quant à l'oxyde de carbone, je crois devoir insister tout spécialement sur son absence dans le mélange gazeux. Cela démontre clairement qu'aucune influence oxydante quelconque n'est intervenue dans la décarburation qui s'est produite, mais que cet effet ne peut être attribué à autre chose qu'à l'action propre de l'hydrogène lui-même.

(2) Il est intéressant de rapprocher ces résultats des idées émises par M. Berthelot, dans une discussion académique, au sujet de l'action réciproque de l'hydrogène, du carbone et du fer lors de la cémentation. (Voir *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. LXXVIII, p. 1465; 1874).

merce, saturé de chlorure cuivreux, fourni par l'enton-

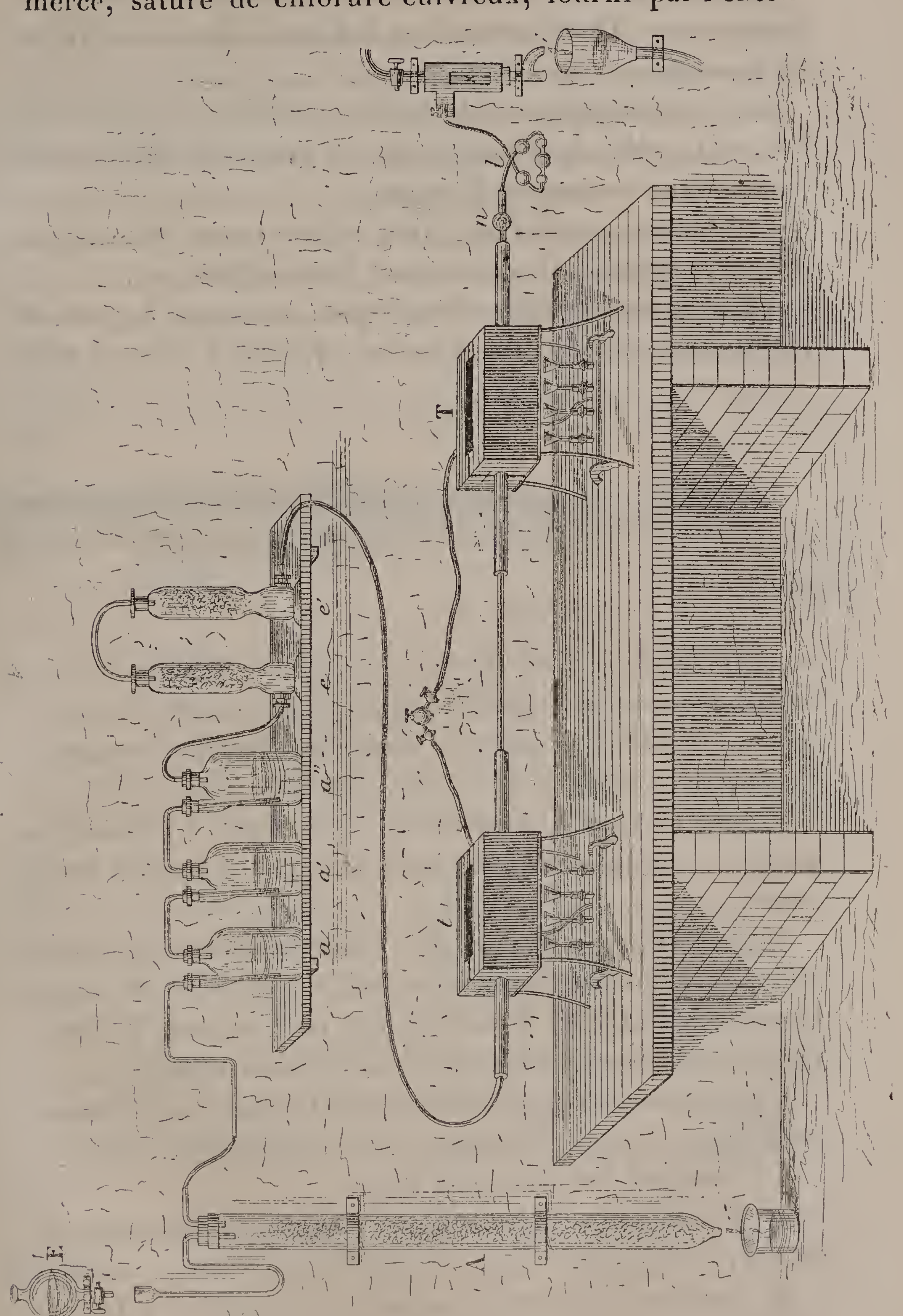


Fig. 5.

noir à robinet E. Le même acide peut servir indéfiniment.

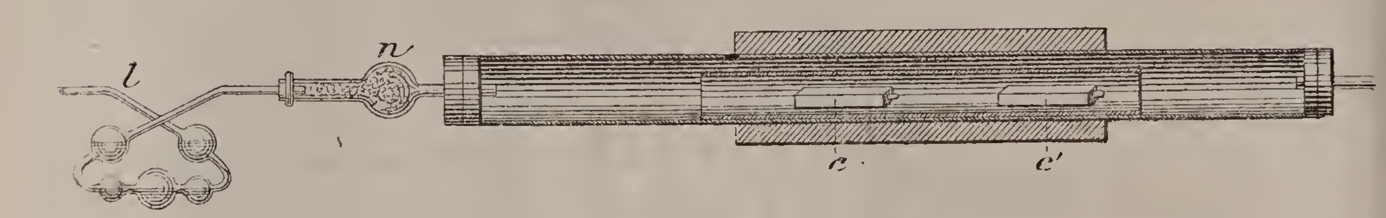
a, *a'*, *a''*, flacons renfermant une lessive concentrée de potasse pure. On a ajouté dans le flacon *a* du sulfate de fer en cristaux.

e, *e'*, éprouvettes desséchantes, remplies de potasse à l'alcool; celle de l'éprouvette *e'* avait été récemment fondue dans un creuset d'argent.

t, tube en porcelaine, garni de tournure de cuivre, d'abord oxydée, puis réduite par l'hydrogène pur.

T, tube en porcelaine dans lequel se trouve le tube de platine qui contient les nacelles (*fig.* 6). Celles-ci sont

Fig. 6.



en porcelaine de Saxe : l'une, *c*, renferme de menus fragments de fonte de Toga; l'autre, *c'*, des copeaux de cuivre réduit, destinés à montrer si l'azote était exempt d'oxygène.

n, tube à chlorure de calcium fondu.

l, tube de Liebig, renfermant une solution étendue de potasse et communiquant avec une petite trompe aspirante.

L'appareil tout entier avait été monté avec deux caoutchoucs seulement, l'un qui reliait le tube A au flacon *a*, l'autre qui du tube *l* aboutissait à la trompe; tous les bouchons étaient recouverts d'un mastic imperméable.

Un courant d'air, d'une extrême lenteur, a été entretenu dans l'appareil durant toute l'expérience, savoir :

1° Pendant huit heures à froid;

2° Pendant douze heures, en chauffant seulement le tube *t*;

3° Pendant cinquante heures, en chauffant à la fois T et *t*;

4° Pendant deux heures et demie, en laissant refroidir le tube T, mais en maintenant t au rouge.

Au bout de ce temps, le protoxyde de fer hydraté précipité au fond du flacon a avait à peine jauni ; le cuivre de la nacelle c n'offrait pas le moindre indice d'oxydation. Sa teinte rosée avait seulement fait place à une belle nuance écarlate, semblable à celle de certains alliages de cuivre et d'or. L'azote était donc complètement pur.

La fonte, nullement oxydée, s'est trouvée parfaitement malléable ; elle avait le même aspect que la fonte DP chauffée dans l'hydrogène et ne renfermait point de graphite [1].

Poids de la fonte employée (Toga)........	gr 1,2814
» après recuit de 50h......	1,2491
Perte de poids en 50h..................	0,0323
Pour 1gr de fonte de Toga, perte de poids dans l'azote..........................	0,0257

Une telle diminution de poids est due, sans aucun doute, à l'enlèvement du carbone ; je n'ai pas cru nécessaire de le vérifier par l'analyse de la fonte. Ce carbone n'a pu disparaître qu'à l'état de cyanogène : pourtant je n'ai pas découvert de cyanure dans la liqueur alcaline du tube l. Cela peut tenir soit à ce que cette liqueur était trop étendue, soit à ce que le cyanogène, dilué dans un volume d'azote relativement très grand, a échappé à l'absorption.

Quoi qu'il en soit, ces probabilités ne pouvaient me suffire, et, pour arriver à une preuve irrécusable, j'ai eu recours à l'artifice qui m'avait réussi déjà dans une expérience sur l'hydrogène. Il a eu, cette fois encore, un plein succès.

Expérience II. — Après avoir modifié légèrement l'appareil à azote décrit plus haut, et après avoir ajouté à cet

(1) La nacelle a gagné 0gr,0001.

appareil, pour rendre la dessiccation parfaite, un tube à acide phosphorique anhydre, maintenu dans un courant d'eau froide, j'ai exposé à l'action de l'azote pur et sec 25^{gr} environ de fonte UHM. Cette fonte était contenue dans une cartouche en platine, chauffée dans un tube de porcelaine tenant le vide. A la suite de ce tube de porcelaine venaient deux tubes en U, contenant : le premier, du chlorure de calcium pur, fondu récemment; le second, une petite quantité de lessive concentrée de potasse, reconnue exempte de toutes traces de cyanure. Tout l'appareil étant plein d'azote pur et sec, j'ai chauffé la fonte dans un courant continu de ce gaz, au rouge sombre, pendant soixante-dix heures, et j'ai constaté qu'au bout de ce temps la liqueur alcaline ne renfermait pas de cyanogène. Puis j'ai porté la température au rouge très vif et j'ai continué le chauffage pendant quarante-huit heures, savoir : seize heures sous pression, et trente-deux heures dans un courant très lent d'azote. La lessive de potasse du second tube en U m'a fourni alors, par le sulfate ferrosoferrique et l'acide chlorhydrique, le précipité de bleu de Prusse qui caractérise le cyanogène. La fonte UHM employée était devenue fort malléable.

M. G. Arth, préparateur à la Faculté des Sciences de Nancy, a exécuté, avec le plus grand soin, le dosage du carbone dans la fonte UHM, avant et après le recuit. Il a trouvé pour 1^{gr} de fonte :

Non recuite : carbone combiné, 0,02908; graphite, 0.

Après recuit dans l'azote : carbone combiné, 0,01699; graphite [1], 0,00738; carbone total, 0,02437.

Perte de carbone par le recuit, 0,00471, soit 16,2 pour 100 du carbone total.

---

[1] Le graphite s'est formé probablement pendant les soixante-dix premières heures de chauffage au rouge sombre, comme cela avait déjà eu lieu dans l'hydrogène.

On est donc contraint d'admettre que l'azote, ce gaz inactif par excellence, réagit sur la fonte, tout comme l'hydrogène, en s'unissant au carbone. Quelque surprenants que soient ces faits, j'espère les avoir mis hors de doute; ils montrent avec quelle réserve on doit accepter les prétendus axiomes qui n'ont pas été soumis à la sanction préalable de l'expérience.

RÉSUMÉ DES CHAPITRES II, III ET IV.

Recherchons maintenant quelles sont les conséquences qu'il est permis de déduire des études précédentes, envisagées dans leur ensemble.

Les notions empruntées à la Thermochimie, notions qui ont acquis depuis quelques années, et à bon droit, une importance fondamentale, sont à la fois le guide le plus sûr et le contrôle le meilleur que l'on puisse invoquer dans un cas de ce genre. Or il existe précisément une belle série de mesures calorimétriques dues à MM. Troost et Hautefeuille ([1]), et relatives à l'affinité du fer et du manganèse pour le carbone et le silicium. Citons textuellement les conclusions de ces deux éminents chimistes :

« 1° Les fers carburés sont constitués avec absorption de chaleur, à partir de leurs éléments. Ce fait classe les fontes dans la catégorie des corps explosifs ou dans celle des dissolutions.

» 2° Le manganèse et le carbone s'unissent en dégageant beaucoup de chaleur. Sous ce rapport, le carbure de manganèse Mn^3C est comparable aux composés les plus stables de la Chimie minérale.

» 3° La combinaison du manganèse et du fer avec le carbone s'accompagne également d'un grand dégagement de

---

([1]) *Étude calorimétrique sur les carbures, les siliciures et les borures de fer et de manganèse,* par MM. Troost et Hautefeuille (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. IX, p. 56).

chaleur et, par suite, les ferromanganèses sont des combinaisons véritables.

» 4° Le silicium s'unit au manganèse en dégageant beaucoup de chaleur, et par suite forme avec ce métal des combinaisons très stables, comme celles que forme le carbone.

» 5° Le rapprochement de ces deux métalloïdes, carbone et silicium, se poursuit quand on considère leur action sur le fer; ils se conduisent tous deux comme s'ils se dissolvaient dans ce métal. »

Si l'on applique ces théorèmes aux expériences dont j'ai donné la description, on comprendra de suite que l'adoucissement de la fonte ne résulte pas, nécessairement et à proprement parler, d'une oxydation de son carbone, mais que cette oxydation, quand elle a lieu, joue un rôle purement accessoire.

Par la seule action d'une température assez élevée, mais inférieure à son point de fusion, la fonte blanche, constituée avec absorption de chaleur, se détruit, se carbonise pour ainsi dire. Un véritable graphite amorphe, appartenant à une variété particulière, se dépose abondamment dans toute la masse des barreaux, tantôt sous forme de petites agglomérations visibles, tantôt à l'état de dissémination et de mélange intime. Au lieu d'une *combinaison*, nous n'avons plus maintenant qu'un *mélange*, plus ou moins intime, plus ou moins homogène, de carbone libre avec du fer libre ou avec un carbure de fer moins riche. La fonte, dépouillée d'une partie de son carbone combiné, s'est adoucie, et ses propriétés résistantes ont été modifiées notablement par l'altération qu'elle a subie dans sa structure intime.

Les choses se bornent là si le recuit s'effectue dans une matière inerte, comme le charbon; si au contraire la fonte est en contact avec une substance capable de brûler ou d'absorber le carbone, une réaction secondaire prend nais-

sance. Le carbone libre étant éliminé de la couche la plus superficielle, l'équilibre déterminé par l'influence calorifique se modifie peu à peu; une portion du graphite des couches profondes rentre en combinaison et chemine vers la surface, puis disparaît, remplacée à son tour par une autre. La même succession de phénomènes se reproduit de proche en proche, jusqu'à ce que la composition moyenne du barreau réponde au minimum de carburation du fer ([1]) dans les circonstances données. Au contraire, dans un milieu inerte, la quantité relative de carbone qui demeure combinée a évidemment pour limite le maximum de carburation, ou, si l'on veut, le maximum de solubilité du carbone à la température où l'on opère. Un tel mécanisme rappelle, dans ses traits généraux, celui qui préside à la cémentation du fer; mais il est au fond plus compliqué, puisqu'il résulte de la superposition de deux actions chimiques distinctes.

Le développement dans lequel je viens d'entrer suffit pour faire apprécier l'intérêt qui s'attache à la détermination précise du maximum et du minimum de carbone. On comprend en outre comment on peut atteindre ce résultat, par des recuits poussés à outrance, dans un cément convenablement choisi. Les expériences dont je m'occupe en ce moment sont dirigées dans cette voie.

La chaleur de combustion du carbone libre contribue-t-elle pour une part notable à la production du graphite dans les céments oxydants? Je ne le crois pas, et les recuits au charbon me paraissent prouver que la chaleur dégagée par la décomposition du carbure de fer suffit à tout expliquer. Ce même dégagement de chaleur est probablement la source à laquelle le carbone puise l'énergie

---

([1]) Rien ne prouve *a priori* que ce minimum doive être nécessairement égal à zéro.

dont il a besoin pour s'unir à l'hydrogène et à l'azote, d'après mes expériences.

Une proportion de manganèse même inférieure à 5 millièmes entrave déjà l'adoucissement, qui cesse absolument d'être appréciable aussitôt que la quantité de ce métal atteint 2 pour 100. La fonte continue bien à perdre du carbone par oxydation ; elle en perd même à peu près autant que lorsqu'elle est pure ; mais le manganèse s'oppose à la formation du graphite et le retient à l'état de combinaison dans la masse métallique.

La chaleur de formation du siliciure de manganèse étant fort grande, il en résulte que le silicium peut, dans une certaine mesure, saturer le manganèse et rendre la liberté au graphite. Ce fait semble se dégager de la comparaison de la fonte LS avec les fontes Lm et LM [1].

Observons que la fonte perd du silicium dans les céments alcalins, dans la limaille de fer, et dans un mélange de sel marin et de colcothar. Remarquons également le pouvoir oxydant de la chaux. D'ailleurs, quel que soit le cément employé, le sens des phénomènes reste identiquement le même ; leur intensité seule varie.

Tout ce système d'explications est, comme on peut en juger, parfaitement d'accord avec les données calorimétriques.

Il s'appuie sur les faits suivants, résultant de mes recherches :

---

[1] Cette action, répulsive en quelque sorte, exercée par le silicium sur le carbone combiné au fer, n'avait pas échappé au colonel Caron. « Vient-on, dit-il, à chauffer plusieurs fois un acier siliceux, la chaleur finit par séparer le carbone, qui ne peut plus se combiner à cause de la présence du silicium.... L'acier est devenu un véritable mélange de carbone et de siliciure de fer, qu'un martelage, même énergique, est souvent incapable d'améliorer. » J'espère avoir établi nettement, dans ce Mémoire, que ces curieux effets sont liés spécialement et d'une façon intime à l'affinité du manganèse pour le silicium et pour le carbone.

1° Une fonte vraiment malléable contient toujours du graphite amorphe.

2° Une fonte peut perdre du carbone et cependant rester cassante, s'il ne s'est pas formé de graphite, ou si la quantité du graphite préexistant ne s'est pas accrue (fontes LM, MO).

3° Une fonte peut devenir malléable, sans perdre une portion sensible de son carbone total (recuits dans le charbon).

4° Quand on ajoute du silicium à une fonte manganésifère, elle s'améliore par le recuit (fonte LS).

5° L'hydrogène, l'azote s'emparent du carbone de la fonte, qui, *dans ce seul cas,* peut devenir malléable sans production de graphite (Chap. IV).

La même théorie fait comprendre également pourquoi les fontes très grises, telles que MO, ne conviennent pas pour malléables; elles renferment effectivement plus de graphite que n'en produirait l'équilibre normal dans le recuit d'une fonte blanche. Aussi la chaleur, loin de les améliorer, les détériore-t-elle plutôt.

Les indications fournies par les essais de résistance sont un peu moins nettes; toutefois, on peut dire que :

1° La charge de rupture est toujours plus que doublée, quelquefois plus que quadruplée par le recuit. Elle augmente en même temps que la durée de la chauffe, très rapidement d'abord, très lentement ensuite.

2° Les allongements suivent la même marche que la résistance à la rupture ; mais, à partir d'une limite qu'on atteint entre soixante-douze heures et cent quarante-quatre heures, ils ont une tendance à diminuer un peu.

Le plus grand allongement mesuré n'a été que de 2,86 pour 100 (DP recuit soixante-douze heures dans l'hématite). M. Lebasteur a déjà insisté sur cette anomalie singulière, et inexpliquée jusqu'ici, d'un métal dont la charge

de rupture atteint celle d'un acier de qualité moyenne et dont les allongements restent cependant si faibles.

3° La limite élastique s'abaisse à chaque recuit, sauf pour LS et Toga, qui ont sensiblement même composition chimique, et dont la limite d'élasticité éprouve un accroissement notable quand la durée du recuit augmente.

4° Il semble qu'à chaque variété de fonte corresponde un cément spécial qui lui convient particulièrement et produit un meilleur effet que tous les autres : tels sont le colcothar ou l'hématite pour la fonte DP, la chaux vive pour Lorn.

Je n'ai pu découvrir une relation précise et tout à fait générale entre la valeur absolue des constantes élastiques et les variations dans la teneur en carbone, en silicium, en manganèse. La provenance, aussi bien que le mode de fabrication, paraissent influer, au moins autant que la constitution chimique, sur les qualités résistantes.

En somme, la fonte malléable occupe une place intermédiaire entre l'acier et la fonte grise. Elle s'éloigne de celle-ci par la nature spéciale de son graphite amorphe, ainsi que par sa ténacité plus grande ; elle se distingue de l'acier par ses faibles allongements et sa forte teneur en graphite.

CHAPITRE V.

EXPÉRIENCES SUR LE RECUIT DE L'ACIER.

A l'époque où je commençais à m'occuper de la fonte malléable, M. Lebasteur venait d'entreprendre, au Chemin de fer de Lyon une suite d'expériences sur les propriétés élastiques des aciers recuits. Ce savant ingénieur voulut bien mettre à ma disposition toutes les éprouvettes qu'il avait rompues, afin que je pusse en faire un examen chimique ; c'est donc à son obligeance que je suis entièrement redevable des résultats consignés dans ce Chapitre.

Trois grosses barres d'un acier Bessemer très doux, fabriqué par MM. de Dietrich et provenant d'une même coulée, ont été débitées en éprouvettes de dimensions variables, numérotées de 1 à 84.

Huit de ces barreaux, n°s 11 à 18 (diamètre 0^{m},025), ont été essayés et analysés sans avoir éprouvé aucun recuit, à titre de barreaux témoins. Les autres éprouvettes ont été soumises aux cinq séries de recuits énumérées ci-après :

Barreaux témoins.

Dosage du carbone. — I. Matière employée, 0,9975. Carbone combiné, 0,0050, soit, pour 1^{gr}, **0,00501**. Graphite, traces (?).

II. Matière employée, 1^{gr},0083. Carbone combiné, 0,0050, soit, pour 1^{gr}, **0,00495**. Graphite, traces très douteuses.

Moyenne dans 1^{gr} d'acier : carbone, **0,00498**.

Dosage du silicium. — I. Matière employée, 1^{gr}. Oxygène absorbé, 0,386. Silice, 0,0016. Silicium, 0,00075.

II. Matière employée, 1^{gr}. Oxygène absorbé, 0,411. Silice, 0,0020. Silicium, 0,00093.

Moyenne dans 1^{gr} d'acier : silicium, **0,00084**.

Dosage du manganèse. — Matière employée, 0^{gr},5. Liqueur de mercure : I, 1^{cc},75; II, 1^{cc},75.

Dans 1^{gr} d'acier : manganèse, **0,00269**.

L'acier Dietrich contient donc fort peu de carbone et de silicium; mais, en revanche, il renferme relativement beaucoup de manganèse : dix fois plus que la fonte Lorn et deux fois plus que la fonte DP.

On y trouve aussi de la scorie interposée, moins cependant que dans le fer d'Undervilliers.

J'ai chauffé un barreau de cet acier [1] dans l'hématite pendant soixante-douze heures. Après le recuit j'y ai dosé :

---

[1] Diamètre, 0^{m},0125.

Carbone combiné, 0,00232; graphite, 0,00033; carbone total, 0,00265.

Matière employée, 1^{gr},5073. Carbone combiné, 0,0035. Graphite, 0,0005.

Près de la moitié du carbone total a donc été éliminé, et il s'est formé des traces de graphite.

I. — Influence de la durée du recuit.

Éprouvettes 45, 46, 47, 48. — Diamètre, 0^{m},023. Deux jours dans la chaux vive.

Dosage du carbone. — Matière employée, 1^{gr},5105. Carbone dosé, 0,0075, soit, pour 1^{gr}, 0,00496.

Éprouvettes 49, 50, 51, 52. — Diamètre 0^{m},023. Quatre jours dans la chaux vive.

Dosage du carbone. — Matière employée, 1^{gr},5109. Carbone dosé, 0,0071, soit pour 1^{gr}, 0,00469.

Dosage du silicium. — Matière employée, 1^{gr}. Oxygène absorbé, 0,394. Silice dosée, 0,0031. Silicium, 0,00145.

Éprouvettes 53, 54, 55, 56. — Diamètre, 0^{m},023. Six jours dans la chaux vive.

Dosage du carbone. — Matière employée, 1^{gr},5110. Carbone dosé, 0,0068, soit, pour 1^{gr}, 0,00450.

Dosage du silicium. — Matière employée, 1^{gr}. Oxygène absorbé, 0,404. Silice dosée, 0,0042. Silicium, 0,00196.

Éprouvettes 57, 58, 59, 60. — Diamètre, 0^{m},023. Huit jours dans la chaux vive.

Dosage du carbone. — Matière employée, 1^{gr},5110. Carbone dosé, 0,0059, soit, pour 1^{gr}, 0,00390.

Dosage du silicium. — Matière employée, 1^{gr}. Oxygène absorbé, 0,392. Silice dosée, 0,0028. Silicium, 0,00131.

Éprouvettes 61, 62, 63, 64. — Diamètre, 0^{m},023. Dix jours dans la chaux vive.

Dosage du carbone. — Matière employée, $1^{gr},5110$. Carbone dosé, 0,0060, soit, pour 1^{gr}, **0,00397**.

Dosage du silicium. — Matière employée, 1^{gr}. Oxygène absorbé, 0,383. Silice dosée, 0,0026. Silicium, **0,00121**.

Éprouvettes 65, 66, 67, 68. — Diamètre, $0^{m},023$. Douze jours dans la chaux vive.

Dosage du carbone. — Matière employée, $1^{gr},5110$. Carbone dosé, 0,0064, soit, pour 1^{gr}, **0,00423**.

Dosage du silicium. — Matière employée, 1^{gr}. Oxygène absorbé, 0,378. Silice dosée, 0,0034. Silicium, **0,00159**.

Éprouvettes 69, 70, 71, 72. — Diamètre, $0^{m},023$. Quinze jours dans la chaux vive.

Dosage du carbone. — Matière employée, $1^{gr},5010$. Carbone dosé, 0,0060, soit, pour 1^{gr}, **0,00399**.

Dosage du silicium. — Matière employée, 1^{gr}. Oxygène absorbé, 0,361. Silice dosée, 0,0029. Silicium, **0,00135**.

Dans mes expériences sur la fonte malléable, j'avais employé la chaux de marbre, et l'on a vu que la fonte y perd du silicium. Ici, au contraire, on a fait usage de la chaux vive ordinaire, fort riche en silicates. Aussi l'acier a-t-il gagné du silicium, surtout pendant les six premiers jours du recuit. A partir du sixième jour, l'action propre de la chaux devient prépondérante; le taux de silicium décroît et arrive bientôt à une limite à peu près fixe, à savoir 0,00135 à 0,00136 dans 1^{gr}. Cette limite, atteinte vers le huitième jour, est restée la même au bout de quinze jours de chauffe : elle correspond à un gain de silicium égal à 0,00052, c'est-à-dire à 62 pour 100 de la quantité contenue dans les barreaux témoins.

Après le recuit de quinze jours, le rapport du manganèse au silicium est devenu presque exactement égal à Mn : Si, qui exigerait : silicium, 0,00130.

La chaux vive détériore la surface de l'acier aussi éner-

giquement que celle de la fonte. Elle brûle également son carbone, quoique avec plus de lenteur.

La comparaison des analyses nous révèle un fait de la plus grande importance, à savoir qu'il existe réellement pour l'acier, recuit dans la chaux, *un minimum de carburation*, lequel est atteint sensiblement au bout de huit jours, avec des barreaux de $0^m,023$ de diamètre. Insistons de nouveau sur l'existence et la définition de ce minimum (*voir* Chap. IV).

Si nous comparons la fonte DP, l'acier Dietrich et le fer d'Undervilliers, après un recuit de soixante-douze heures dans l'hématite, nous trouvons que, pour des barreaux de diamètres peu différents ($0^m,015$, $0^m,0125$, $0^m,0105$), la perte en carbone total a été :

	Pour 100.
Fonte	38,77
Acier	46,79
Fer	20,48

Mais, en réalité, il ne faut faire entrer en ligne de compte que le carbone combiné des éprouvettes, car la formation du graphite est une véritable perte de carbone. Ce graphite intervient dans l'équilibre résultant, cela n'est pas douteux, mais il y intervient à titre de charbon libre.

La perte de carbone combiné s'élève à :

	Pour 1000.
Pour la fonte	67,34
» l'acier	53,41
» le fer	24,09

Ainsi, en même temps que la teneur primitive en carbone diminue, la perte subie dans des circonstances identiques décroît aussi. Elle tend donc vers une *limite*, qu'elle atteint précisément lorsque la teneur correspond à la carburation minima. Celle-ci dépend des dimensions des bar-

reaux, de la nature du cément et, suivant toute apparence, de la température.

Le fer d'Undervilliers ne contient aucune trace de manganèse ; ce n'est donc pas la présence de cet élément qui ralentit la décarburation.

Pour abaisser la proportion de carbone de l'acier Dietrich jusqu'à sa limite extrême dans la chaux vive, il faut un recuit de huit jours, soit cent quatre-vingt-douze heures. C'est ce même temps de chauffe qu'exige, d'après M. Boussingault, une barre de fer de $0^m,03$ de diamètre pour se saturer de carbone par cémentation [1]. La coïncidence mérite d'être notée.

II. — Influence du volume de l'éprouvette.

Éprouvettes 27, 28, 29. — Diamètre, $0^m,0285$. Recuites dans la chaux pendant huit jours.

Matière employée, $1^{gr},5088$. Carbone dosé, 0,0067, soit, pour 1^{gr}, 0,00443.

Éprouvettes 30, 31, 32. — Diamètre, $0^m,025$. Recuites huit jours dans la chaux.

Matière employée, $1^{gr},5088$. Carbone dosé, 0,0063, soit, pour 1^{gr}, 0,00415.

Éprouvettes 33, 34, 35. — Diamètre, $0^m,020$. Recuites pendant huit jours dans la chaux.

Matière employée, $1^{gr},5086$. Carbone dosé, 0,0055, soit, pour 1^{gr}, 0,00364.

Éprouvettes 36, 37, 38. — Diamètre, $0^m,015$. Recuites pendant huit jours dans la chaux.

Matière employée, $1^{gr},5088$. Carbone dosé, 0,0045, soit, pour 1^{gr}, 0,00298.

---

(1) Boussingault, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. V, p. 257.

Éprouvette 39, 40, 41. — Diamètre, $0^m,010$. Recuites pendant huit jours dans la chaux.

Matière employée, $1^{gr},5100$. Carbone dosé, 0,0035, soit, pour 1^{gr}, 0,00231.

Éprouvettes 42, 43, 44. — Diamètre, $0^m,005$. Recuites pendant huit jours dans la chaux.

Matière employée, $1^{gr},5000$. Carbone dosé, 0,0029, soit, pour 1^{gr}, 0,00193.

Les éprouvettes 57-60, recuites également pendant huit jours (*voir* série I), ont un diamètre de $0^m,023$, qui est à peu près la moyenne entre $0^m,020$ (éprouvettes 33-35) et $0^m,025$ (éprouvettes 30-32). Or nous avons trouvé, d'une part :

	Carbone combiné.
Éprouvettes 57-60	0,00390

d'autre part :

Éprouvettes 30-32.	»	0,00415
» 33-35.	»	0,00364
	Moyenne.......	0,003895

Je cite ce résultat pour montrer avec quel soin ont été conduites les expériences de M. Lebasteur, et aussi pour permettre d'apprécier le degré de confiance qu'on peut accorder aux dosages [1]. Un barreau de $0^m,023$ de dia-

[1] Il m'est arrivé souvent d'apercevoir dans les cendres, après la combustion au moufle, quelques petits points noirs que l'oxygène pur faisait disparaître, en occasionnant une variation de poids de $\frac{1}{10}$ à $\frac{2}{10}$ de milligramme pour $1^{gr},5$ de matière employée. Ces traces infinitésimales ont été comprises dans le chiffre attribué au carbone total, car on ne pouvait évidemment pas songer, dans ces circonstances, à évaluer le graphite séparément. Dans le barreau recuit à l'hématite pendant soixante-douze heures, j'ai réussi par exception à doser le graphite d'une manière satisfaisante. L'acier Dietrich étant très manganésifère, il n'est pas surprenant qu'une si faible quantité de carbone se sépare à l'état libre. C'est le même phénomène que pour la fonte Lm.

mètre arrivant, au bout de huit jours, à son minimum de carburation dans la chaux vive, il est infiniment probable que les éprouvettes dont les dimensions sont inférieures à celle-là ont atteint aussi leur teneur minima en carbone. Que l'on admette ou non ce fait comme certain, les expériences de la série II font voir que la *carburation minima, en valeur absolue, est fonction du diamètre* [1].

Si l'on examine les choses de plus près, on découvre une autre circonstance qui fournit un argument puissant en faveur de la théorie que j'ai exposée à la fin du Chapitre IV. En effet, les diamètres, et par suite la surface des barreaux, variant comme les nombres 1 : 2 : 3 : 4 : 5, les teneurs en carbone correspondantes varient comme 1; 1,19; 1,54, 1,88; 2,15, c'est-à-dire suivant une progression beaucoup plus lente. *La décarburation, même dans un cément oxydant, n'est donc pas uniquement le résultat d'une action de surface.*

III. — Répartition du carbone et du silicium dans un barreau d'acier recuit.

Nous avons vu que la composition chimique d'un barreau d'acier, recuit pendant huit jours dans la chaux vive, répond à un état d'équilibre stable. Mais de quelle façon, dans un barreau ainsi décarburé au maximum, la quantité de carbone qui reste se trouve-t-elle répartie entre les différents points d'un même diamètre? Le défaut d'homogénéité de la fonte malléable ne permettait pas de résoudre ce problème; en ayant recours à des éprouvettes d'acier, on pouvait au contraire l'aborder avec quelques chances de réussite, et les essais de M. Lebasteur m'ont fourni, comme à point nommé, l'occasion que je cherchais.

[1]) Tout porte à croire qu'elle est aussi fonction de la température. mais je ne possède pas encore des chiffres assez probants pour que je puisse l'affirmer.

Huit barreaux (n°s 19-26) de $0^m,025$ de diamètre ont été recuits ensemble dans la chaux vive, pendant huit jours. On a analysé la section tout entière des barreaux 19, 21, 23, 25. Le diamètre du barreau 20 a été réduit de $0^m,004$ sur le tour. On a enlevé de la même manière une couche extérieure de $0^m,008$ au barreau 22, de $0^m,012$ au barreau 24, de $0^m,016$ au barreau 26.

Les copeaux de tour ont été soumis à l'analyse, ainsi que la partie centrale du barreau 26, dont le diamètre, par suite de ces opérations, n'était plus que de $0^m,009$.

Il eût été désirable, au point de vue de l'interprétation chimique des dosages, que l'on pût examiner, séparément, des couches successives de $0^m,004$; mais les essais à la traction que les éprouvettes avaient à subir exigeaient que l'on suivît la marche que j'ai indiquée. D'ailleurs, cette manière de recueillir les échantillons a eu l'avantage de simplifier le travail.

Éprouvettes 19, 21, 23, 25. — Toute la section.

Dosage du carbone. — Matière employée, 1,5086. Carbone dosé, 0,0059, soit, pour 1^{gr}, **0,00390**.

C'est, à $\frac{2}{10000}$ près, la quantité de carbone qu'on a dosée dans les barreaux 30 et 32 de la série II. Les recuits des séries II et III ayant eu lieu à des époques différentes, la température n'a pas été rigoureusement la même, et cela peut expliquer la différence imperceptible dont il s'agit.

Dosage du silicium. — Matière employée, 1^{gr}. Oxygène absorbé, 0,396. Silice dosée, 0,0027. Silicium, **0,00126** (1).

Éprouvette 20. — Couche de $0^m,004$.

Dosage du carbone. — Matière employée, 1,5067. Carbone dosé, 0,0025, soit, pour 1^{gr}, **0,00166**.

---

(1) Dans les barreaux 57-60 (série I), de $0^m,023$ de diamètre, recuits de même pendant huit jours, on avait dosé : silicium, 0,00131.

Dosage du silicium. — Matière employée, 1^{gr}. Oxygène absorbé, 0,427. Silice dosée, 0,0081. Silicium, **0,00378**.

Éprouvette 22. — Couche de 0^m,008.

Dosage du carbone. — Matière employée, 1,5090. Carbone dosé, 0,0025, soit, pour 1^{gr}, **0,00166**.

Dosage du silicium. — Matière employée, 1^{gr}. Oxygène absorbé, 0,423. Silice dosée, 0,0043. Silicium, **0,00201**.

Éprouvette 24. — Couche de 0^m,012.

Dosage du carbone. — Matière employée, 1,5088. Carbone dosé, 0,0048, soit, pour 1^{gr}, **0,00318**.

Dosage du silicium. — Matière employée, 1^{gr}. Oxygène absorbé, 0,414. Silice dosée, 0,0029. Silicium **0,00135**.

Éprouvette 26. — Couche de 0^m,016.

Dosage du carbone. — Matière employée, 1,5087. Carbone dosé, 0,0048, soit, pour 1^{gr}, **0,00318**.

Dosage du silicium. — Matière employée, 1^{gr}. Oxygène absorbé, 0,341. Silice dosée, 0,0029. Silicium, **0,00135**.

Éprouvette 26. — Partie centrale. Diamètre, 0^m,009.

Dosage du carbone. — Matière employée, 1,5000. Carbone dosé, 0,0069, soit, pour 1^{gr}, **0,00460**.

Dosage du silicium. — Matière employée, 1^{gr}. Oxygène absorbé, 0,410. Silice dosée, 0,0028. Silicium, **0,00131**.

Grâce à l'impureté de la chaux, à mesure que le carbone se sépare de l'acier, du silicium y pénètre. Nous avons donc sous les yeux à la fois et nous pouvons étudier dans le même barreau une *décémentation* et une cémentation véritable. Ces deux phénomènes simultanés sont dans une dépendance mutuelle; malheureusement, la forte dose de manganèse qui existe dans l'acier Dietrich ôte un peu de généralité aux conclusions qu'on pourrait tirer de l'expérience. Il importe de remarquer aussi que l'appauvrissement en carbone et l'enrichissement en silicium repré-

sentent l'un et l'autre la somme de deux effets coexistants. Ces deux effets sont de même sens pour le carbone, ainsi que je l'ai expliqué au Chapitre IV; quant au silicium, la chaux tend à soustraire à l'acier ce que la silice lui cède. On voit que l'action résultante est fort compliquée.

Néanmoins, de la comparaison des dosages de carbone, on peut déduire :

1° Que la décarburation s'est fait sentir jusqu'au cœur du barreau, ce qui s'accorde avec l'explication que nous avons donnée de ce phénomène;

2° Que le taux de carbone varie par sauts brusques et *presque exactement en proportions multiples*. En effet :

	Carbone.
Dans la couche de $0^m,008$	0,00166
Dans la couche de $0^m,016$	0,00318
Dans la couche de $0^m,025$ (tout le barreau) ...	0,00390

nombres qui sont entre eux sensiblement comme 16 : 32 : 40, ou bien 2 fois 8, 4 fois 8, 5 fois 8.

La présence du manganèse influe peut-être sur ce résultat, qui n'en est pas moins très digne d'attention.

La couche la plus superficielle a une composition qui se rapproche d'une manière frappante de la formule MnC^3, laquelle exigerait : carbone, 0,00175. Je donne ce chiffre à titre de simple renseignement et sans y attacher d'importance, car il est bien évident que la totalité du carbone n'est pas combinée au manganèse seul et que le fer en retient pour son compte.

Pour $1^{éq}$ de silicium que le barreau total a absorbé, il a perdu exactement $6^{éq}$ de carbone. Dans la couche de $0^m,004$ la plus superficielle, on trouve que $1^{éq}$ de silicium gagné correspond à l'élimination de $2^{éq},5$ de carbone. La siliciuration est donc moins prononcée que la décarburation, et le silicium est fortement retenu vers la surface.

IV. — Influence de la nature du cément.

a. Éprouvettes 73, 74, 75. — Diamètre, $0^m,025$. Huit jours dans la tournure de fonte.

Dosage du carbone. — Matière employée, 1,5000. Carbone dosé, 0,0080, soit, pour 1^{gr}, 0,00533.

b. Éprouvettes 76, 77, 78. — Diamètre, $0^m,022$. Huit jours dans la limaille de fer.

Dosage du carbone. — Matière employée, 1,5000. Carbone dosé, 0,0065, soit, pour 1^{gr}, 0,00433.

c. Éprouvettes 79, 80, 81. — Diamètre, $0^m,024$. Huit jours dans le sable réfractaire.

Dosage du carbone. — Matière employée, 1,500. Carbone dosé, 0,0053, soit, pour 1^{gr}, 0,00353.

d. Éprouvettes 82, 83, 84. — Diamètre, $0^m,022$. Huit jours dans la sole du four.

Dosage du carbone. — Matière employée, 1,5000. Carbone posé, 0,0069, soit, pour 1^{gr}, 0,00460.

Les recuits *a* et *b* sont la répétition des expériences antérieures et bien connues de M. Cailletet.

Le recuit *c* montre que l'acier a perdu plus de carbone dans le sable réfractaire que dans la chaux. Il en a perdu, au contraire, bien moins sur la sole du four, sans cément (recuit *d*).

D'après l'expérience *c*, il est probable que la silice conviendrait mieux que toute autre substance pour le recuit des fontes très manganésifères.

V. — Série complémentaire.

a. Éprouvettes 1′, 2′, 3′, 4′. — Diamètre, $0^m,015$. Huit jours dans le charbon de bois.

Dosage du carbone. — Matière employée, 1,5000. Carbone dosé, 0,0101, soit, pour 1^{gr}, 0,00673.

b. Éprouvettes 5′, 6′, 7′, 8′. — Diamètre, 0^{m},015. Huit jours dans le charbon de cuir.

Dosage du carbone. — Matière employée, 1,5000. Carbone dosé, 0,0082, soit, pour 1^{gr}, 0,00546.

c. Éprouvettes 9′, 10′, 11′. — Diamètres, 0^{m},015; 0^{m},012; 0^{m},007. Huit jours dans le poussier de charbon (fraisil).

Dosage du carbone. — Matière employée, 1,5000. Carbone dosé, 0,0071, soit, pour 1^{gr}, 0,00473.

Ce sont là des cémentations ordinaires, qui n'ont rien de particulier, et sur lesquelles il est inutile d'insister. En terminant, je dirai que tous les recuits d'aciers ont été exécutés aux ateliers de la Compagnie de Lyon, dans un petit four à réchauffer. Les éprouvettes étaient disposées avec le cément dans des boîtes en fer lutées avec soin, dont les parois étaient épaisses de plus de 0^{m},01. La température a été beaucoup moins constante que dans les expériences sur la fonte.

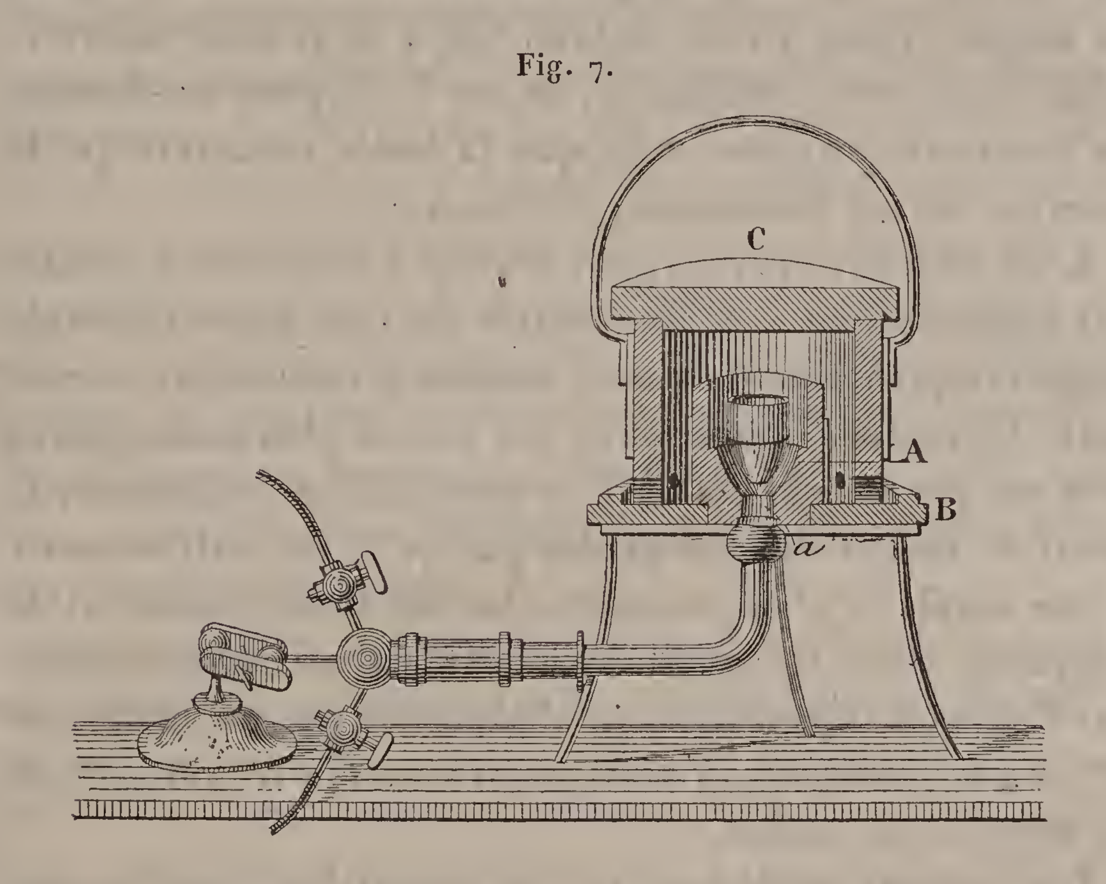
CHAPITRE VI.

DESCRIPTION ET EMPLOI D'UN FOURNEAU A HAUTES TEMPÉRATURES.

J'ai imaginé, il y a quelques années, avec M. A. Leclerc, un petit appareil que je ne crois pas hors de propos de décrire ici, à cause de l'usage assez fréquent que j'en ai fait et des services qu'il peut rendre à ceux qui s'occupent de Chimie métallurgique ou d'analyse. C'est une sorte de four à double enceinte, représenté *fig.* 7. Le creuset qu'il s'agit de chauffer est disposé bien au centre de la chambre à combustion A. Suivant les cas, on le

soutient avec un triangle en gros fil de platine, ou bien l'on se sert de trois bouts de tuyau de pipe, introduits dans des rainures verticales qu'il est facile de pratiquer dans la partie inférieure de la pièce A. Pour obtenir l'effet calorifique maximum, $0^{m},002$ à $0^{m},003$ d'intervalle suffisent entre les parois du fourneau et celles du creuset, dont le fond doit être à $0^{m},01$ environ au-dessus de l'orifice *a*.

Fig. 7.



La chambre à combustion, qu'il est avantageux de cercler avec du fil de platine (mais non avec du fer), repose sur une rondelle en terre B, percée d'un trou central et garnie d'un rebord.

Enfin la troisième pièce de l'appareil est un couvercle C, qui présente, le long de son pourtour inférieur, huit fentes symétriques. Le haut du couvercle pourrait être rendu mobile séparément comme dans le four Perrot : ce serait même fort commode. On voit que les produits de la combustion sont forcés de circuler d'abord autour du

creuset, puis le long des parois externes de la pièce A, avant de s'échapper par les rainures du couvercle. Les pertes par rayonnement sont donc très faibles, et la chaleur est utilisée le mieux possible.

Comme source de chaleur, on n'a besoin que du chalumeau qui sert dans tous les laboratoires à travailler le verre. Il suffit de lui adapter un tube en cuivre *t*, muni de deux prises d'air qu'on peut ouvrir ou fermer à volonté au moyen d'une virole mobile. On a de la sorte un véritable chalumeau Schlœsing, et on le dispose au-dessous du fourneau, en ayant soin que la boule en cuivre qui le termine obture exactement le trou *a*.

L'air est fourni par un petit soufflet d'émailleur à pédale, qui communique avec une tourie ou tout autre réservoir d'une cinquantaine de litres, destiné à régulariser le courant. L'emploi d'une trompe est encore plus avantageux ; ce n'est que dans le cas où l'on serait obligé de dépasser le point de fusion du manganèse pur qu'il faudrait recourir à une soufflerie plus puissante. Le bon fonctionnement de l'appareil dans les conditions ordinaires exige seulement que l'air soit injecté dans le chalumeau par un orifice de $0^m,002$ de diamètre, et sous une pression de $0^m,06$ à $0^m,08$ de mercure au moins.

Les creusets en biscuit ou en porcelaine émaillée ont l'inconvénient d'être un peu trop fusibles ; heureusement j'en ai trouvé d'autres qui sont à la fois de la meilleure qualité et d'une dimension fort convenable. On les vend dans le commerce sous le nom de *cornets à or*, parce qu'ils servent effectivement à recuire les cornets d'essai dans les ateliers monétaires. Quand ils sont bien fabriqués et qu'ils ne se fendent pas par le fond, ils résistent parfaitement aux plus hautes températures. Je ne me souviens pas d'en avoir fondu un seul. J'ai même tenu de la porcelaine en pleine fusion pendant plus d'un quart d'heure, dans

un creuset de ce genre, sans qu'il fût attaqué le moins du monde.

L'appareil, tel que je viens de le décrire [1], offre plusieurs avantages : 1° avec de faibles moyens d'action, il permet d'obtenir des effets très énergiques; 2° la température atteint son maximum avec une extrême rapidité : 40^{gr} de fer doux sont fondus en cinq minutes, avec une pression de $0^{m},06$ de mercure; c'est une expérience de cours : le nickel pur, exempt de carbone, fond en sept minutes; 3° la température, une fois réglée, se maintient indéfiniment au point voulu, avec une grande fixité; 4° on peut la faire varier par degrés presque insensibles, ou bien opérer par coups de feu suivant le besoin; 5° des séries d'expériences peuvent être exécutées dans des conditions identiques; il suffit de noter une fois pour toutes la pression du vent, le diamètre de l'ajutage du chalumeau, et de régler le débit de l'air et du gaz, au moyen de robinets à cadran; 6° enfin, on peut, à chaque instant, observer le contenu du creuset, sans interrompre le chauffage.

Afin de montrer par un exemple le mode d'emploi de ce petit fourneau, supposons qu'on veuille attaquer un silicate par le procédé de M. Deville. Le creuset de platine (30^{cc} à 35^{cc}) renfermant le mélange pesé de carbonate de chaux et de silicate est introduit dans l'appareil et soutenu par le triangle de platine. On ouvre largement la prise de gaz, on allume et l'on donne le vent peu à peu, très doucement, sans mettre le couvercle. Les prises d'air du chalumeau sont fermées par la virole. On ferme progressivement le robinet du gaz jusqu'à ce qu'on aperçoive une flamme bleue à l'orifice du fourneau. Cette flamme lèche

---

[1] Nous avons fait construire récemment, M. Arth et moi, un appareil fondé sur les mêmes principes et destiné au chauffage des tubes. On y fond complètement, en quelques minutes, un tube en porcelaine de $0^{m},015$ de diamètre intérieur.

un creuset en chaux, avec de l'alumine retirée de l'alun ammoniacal. Après vingt minutes de chauffage très régulier, on a vu se dégager d'abondantes fumées blanches, analogues à celles que produit la combustion du zinc. On a laissé refroidir et l'on a trouvé le creuset de chaux à demi vitrifié, soudé aux parois du fourneau et faisant corps avec son couvercle. Quant au creuset de charbon, il était vide; toute l'alumine s'était réduite en vapeurs. La quantité d'oxygène consommée dans cette expérience a été de 600^{lit}, débités sous une pression de $0^{\text{m}},10$ de mercure.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

I. J'ai déterminé la composition chimique et les propriétés résistantes de nombreux échantillons de fonte malléable, différant entre eux soit par leur nature, soit par leur provenance industrielle, soit par le traitement qu'ils avaient subi.

II. J'ai étudié avec détails les effets spéciaux de diverses matières employées comme cément.

III. M'appuyant sur les données de l'analyse, j'ai tâché d'assigner à la fonte malléable sa véritable place dans la série des fers carburés; je me suis efforcé en outre d'interpréter le phénomène complexe de l'adoucissement par des considérations théoriques reproduisant le plus fidèlement possible les résultats observés.

IV. J'ai pu expliquer de même l'influence exercée par le manganèse et le silicium. On trouvera sur ce sujet quelques réflexions à la fin du Chapitre IV.

V. J'ai fait voir notamment pourquoi le concours d'un agent d'oxydation n'est pas indispensable à l'adoucissement, et pourquoi un tel agent ne produit quelquefois aucune amélioration sensible.

VI. J'ai montré qu'une fonte blanche, devenue malléable, contient toujours du graphite amorphe; j'ai fait ressortir

la partie supérieure du creuset et le chauffe de haut en bas, ce qui est favorable au succès de l'expérience. Au bout de cinq minutes, on supprime encore un peu de gaz, et tout d'un coup la flamme descend jusqu'au fond du fourneau avec une petite explosion. La température s'élèverait alors très rapidement, si l'on n'était attentif à diminuer aussitôt l'arrivée du vent. On maintient le creuset au rouge vif pendant dix minutes, après quoi on met le couvercle C et on ouvre lentement les prises d'air, en rendant chaque fois un peu de gaz. Pour atteindre le point voulu, il faut s'arranger de façon que, les prises d'air étant ouvertes en plein, on voie à peine la flamme s'échapper par les trous du couvercle.

Après quatre à cinq minutes au plus de ce chauffage énergique, on obtient un verre parfaitement limpide et homogène. L'essai par voie sèche d'un minerai de fer se ferait de la même façon dans un cornet à or, brasqué avec du charbon de cornue en poudre et de l'eau sucrée.

Il est facile de construire soi-même un pareil fourneau, avec une plaque mince en terre réfractaire et deux creusets coupés convenablement (*fig.* 8). On peut également, grâce

Fig. 8.



à ses faibles dimensions, le faire en chaux vive et l'alimenter à l'oxygène; l'effet calorifique acquiert dans ce cas une intensité prodigieuse, dont je donnerai une idée en rapportant les deux expériences suivantes, que j'ai exécutées à l'École Normale.

1° De la magnésie du commerce assez pure, et rendue

compacte par une longue calcination, s'est réduite au bout de quinze minutes en un culot bien fondu, demi-transparent.

2° J'ai rempli un petit creuset de charbon, protégé par la liaison qui existe entre le dépôt de ce graphite et la transformation correspondante de la fonte.

VII. J'ai reconnu que le graphite amorphe des fontes malléables est une variété spéciale de carbone, caractérisée à la fois par son mode de formation et par les propriétés de son oxyde graphitique.

VIII. J'ai trouvé que l'azote et l'hydrogène, à la température du rouge vif, décarburent la fonte blanche ; une certaine quantité d'hydrogène demeure dans la fonte, combinée à ce qui reste de carbone.

IX. Des expériences sur l'acier ont confirmé et précisé les conclusions précédentes. Elles ont mis hors de doute l'existence d'un *minimum de carburation*, prévu par la théorie que j'ai développée au Chapitre IV.

X. Les mêmes expériences m'ont servi à prouver que la décarburation ne provient pas exclusivement d'une oxydation superficielle; elles m'ont permis enfin d'étudier la répartition du carbone et du silicium entre les différentes zones concentriques d'un même barreau recuit. Il en est résulté que le carbone varie d'une zone à la suivante par saut brusque et pour ainsi dire en proportions multiples.

XI. Le dernier Chapitre de ce Mémoire est consacré à la description d'un petit appareil qui permet d'obtenir facilement des températures très élevées.

DES SPECTRES PHOSPHORESCENTS DISCONTINUS DANS LE VIDE PRESQUE PARFAIT;

PAR M. WILLIAM CROOKES,
Membre de la Société Royale de Londres.

Dans un Mémoire que j'ai eu l'honneur de présenter à la Société royale au mois de mars 1879 [1], j'ai appelé l'attention sur ce fait que, dans le vide porté presque à ses extrêmes limites, un grand nombre de substances soumises à l'action d'un courant moléculaire, au moyen d'une bobine d'induction, émettent une lumière phosphorescente; j'ai cité plus spécialement les sulfures phosphorescents, le diamant, le rubis et plusieurs autres variétés d'alumine, soit amorphes, soit cristallisées.

L'alumine artificielle pure a une phosphorescence très vive. On dissout dans l'eau du sulfate d'alumine, et l'on y ajoute une dissolution d'ammoniaque en excès. On filtre le précipité d'hydrate d'alumine, on le lave et on le soumet à l'action du feu; puis on l'expose au courant moléculaire. La phosphorescence de ce corps est cramoisie, comme celle du rubis, et son spectre est le même.

L'alumine à l'état de rubis est d'une belle couleur rouge; si on l'examine au spectroscope, on voit qu'elle émet une lumière discontinue. Il y a d'abord un spectre continu pâle, qui dans le rouge se termine vers la ligne B; ensuite vient un espace noir, puis une ligne rouge d'un éclat et d'une netteté extrêmes, à laquelle la lumière colorée que donne ce corps doit presque toute son intensité. La longueur d'onde de cette ligne rouge, qui paraît caractériser cette forme de l'alumine, est, d'après les mesures que j'ai

(1) *Phil. Trans.*, IIe Partie, 1879, p. 660.

pu prendre, $\lambda = 689,5$. Cette ligne coïncide avec celle décrite par M. Edm. Becquerel comme la plus brillante des lignes du spectre de la lumière de l'alumine sous ses diverses formes, lorsqu'on la fait briller dans le phosphoroscope.

Cette coïncidence a un grand intérêt, parce qu'elle indique l'existence d'un rapport entre l'action du choc des molécules et celle de la lumière solaire pour produire la luminosité. La phosphorescence que le courant moléculaire développe dans un cristal de rubis n'est pas superficielle, mais la lumière vient de l'intérieur du cristal, et elle est profondément modifiée suivant que la direction de ses ondes suit l'axe du cristal ou s'en écarte; dans certaines directions, cette lumière est complètement éteinte par un prisme de Nicol.

Un rayon de lumière solaire qui tombe sur le cristal de rubis produit les mêmes phénomènes optiques. La lumière est émise de l'intérieur, et, si on l'analyse avec un prisme, on voit qu'elle se compose essentiellement d'une raie unique d'un rouge brillant dont la longueur d'onde est 689,5. Ce fait explique l'éclat extraordinaire du rubis, éclat qui le fait rechercher comme pierre précieuse. Non seulement le Soleil rend cette pierre rouge visible, comme il le ferait pour un morceau de corail, mais il la rend phosphorescente et la fait briller d'une lumière intérieure intense, dont l'éclat ne s'étend pas à une partie considérable du spectre, mais se concentre particulièrement sur une seule longueur d'onde.

La lumière rouge de l'alumine persiste encore quelque temps après que le courant a cessé de passer. Lorsque cette lumière rémanente a disparu, on peut la renouveler en chauffant légèrement le rubis sur une lampe à alcool.

Quand on a longtemps opéré sur de l'alumine chimiquement pure obtenue du sulfate par voie de précipitation, comme nous venons de l'indiquer, on voit se produire un

phénomène curieux. Au moment où l'alumine a été enfermée dans le vide deux ans auparavant, elle était d'un blanc de neige; mais, après avoir fréquemment été exposée au courant moléculaire qui la rend phosphorescente, elle prend peu à peu une teinte rosée, et, si on l'étudie sous l'action d'un rayon solaire, on découvre une trace de la raie de l'alumine. L'excitation moléculaire répétée amène lentement la poudre amorphe à prendre une forme cristalline.

Dans quelques cas l'alumine brille d'une lumière verte. On ajoute à une dissolution étendue d'alun de l'ammoniaque en très grand excès. Une partie de l'alumine se précipite; on filtre et on fait bouillir la dissolution ammoniacale. Cela précipite l'alumine que l'excès d'ammoniaque a dissoute. On la sépare par filtration, on la met en ignition et on la soumet à l'action du courant moléculaire. Au lieu de donner une lumière rouge, elle manifeste une phosphorescence vert pâle, qui, examinée avec un prisme, ne donne pas de raies, mais seulement une concentration de lumière dans le vert.

Nous prenons deux creusets de terre et nous tassons fortement dans l'un du sulfate d'alumine et dans l'autre de l'acétate d'alumine. Nous les soumettons ensuite, l'un à côté de l'autre, à la chaleur la plus intense d'un fourneau à courant d'air, chaleur qui atteint presque le point de fusion du platine. Nous soumettons ensuite à l'action du courant moléculaire les alumines ainsi obtenues.

L'alumine fournie par le sulfate donne la lumière rouge et la raie rouge du spectre.

L'alumine fournie par l'acétate ne donne ni lumière rouge ni raie rouge, mais une phosphorescence vert pâle.

En étudiant les rubis, dont j'ai fait passer un nombre énorme par mon appareil, j'ai eu le bonheur de rencontrer un cristal unique, quoiqu'il ne présentât aucune différence

à la vue, qui donne une lumière *verte* sous l'action du courant moléculaire. Tous les autres donnent le résultat que j'appellerai *normal*. Toutefois, le spectre de ce cristal à lueur verte laisse apercevoir une trace de la raie rouge, et, si l'on continue pendant quelques minutes l'action du courant moléculaire, la phosphorescence verte s'affaiblit et une teinte rouge se produit; en même temps, la ligne spectrale du rouge devient plus marquée.

Le rubis n'est pas la seule variété naturelle d'alumine cristallisée qui devienne phosphorescente. Le corindon s'éclaire d'une couleur rose. Le saphir semble être composé d'alumine à lueur rouge et d'alumine à lueur verte. Certains beaux cristaux de saphir laissent voir des bandes alternativement rouges et vertes, disposées par couches perpendiculaires à l'axe. Malheureusement il est impossible de préparer un tube contenant cette variété de saphir, parce qu'elle dégage constamment du gaz des fissures et des cavités qui y abondent.

La lumière rouge de l'alumine caractérise surtout cet oxyde à l'état libre. Un très petit nombre de ses composés, sauf le spinelle (aluminate de magnésium) naturel ou artificiel, la laissent voir d'une façon marquée. Toutes les alumines de cristallisation artificielle donnent une lumière rouge et une raie spectrale bien caractérisées. Un fluorure d'aluminium et de baryum obtenu par cristallisation artificielle produit une phosphorescence bleue, mais laisse voir la raie rouge de l'alumine dans son spectre. Le spinelle émet une lumière rouge et donne une raie rouge presque aussi marquée que celle du rubis.

Le minéral nommé *spodumène* (silicate d'aluminium et de lithium) donne une phosphorescence très brillante, d'un beau jaune d'or; mais il ne montre pas de raie spectrale et laisse seulement voir une vive concentration de lumière dans l'orangé et le jaune. Un prisme de Nicol intercepte toute la lumière intérieure d'un cristal de

spodumène phosphorescent, lorsque les grands axes du prisme de Nicol et du cristal sont parallèles.

Il était intéressant d'examiner si d'autre oxydes terreux manifesteraient des propriétés phosphorescentes semblables à celles de l'alumine, et surtout si quelques-unes d'entre elles donneraient un spectre discontinu, car il s'agissait là de solides dont les molécules ne peuvent vibrer que dans un petit nombre de directions, et qui donneraient naissance à des raies ou bandes spectrales sur un fond sombre.

La glucine préparée avec grand soin donne une phosphorescence d'un beau bleu, mais n'a pas de raies spectrales; elle montre seulement une concentration de lumière dans le bleu.

Un minéral assez rare, la phénakite (silicate de glucine), que l'on emploie quelquefois comme pierre précieuse, a une phosphorescence bleue comme celle de la glucine pure. Ce minéral manifeste une lumière rémanente après la cessation du courant moléculaire.

La thorine ne manifeste pour ainsi dire aucune phosphorescence. Mais cet oxyde est remarquable par l'attraction énergique qu'il exerce sur le gaz qui reste dans le tube où l'on a fait le vide. Si l'on met de la thorine dans un tube muni de pôles bien isolés, dont les extrémités situées au milieu du tube ne sont séparées que par une distance d'environ $0^m,001$, et qu'on chauffe fortement pendant qu'on fait le vide, l'oxyde, en se refroidissant, absorbe le gaz rémanent avec tant d'avidité que le tube devient non conducteur, et que l'étincelle franchira plutôt une distance de plus de $0^m,050$ dans l'air que le millimètre unique qui sépare les deux pôles dans le tube. Il est probable que cette grande attraction exercée sur les gaz dépend de la grande densité de la thorine ($D = 9,4$).

La zircone manifeste une phosphorescence très brillante et dont l'intensité est presque égale à celle de la phosphorescence du sulfure de calcium. Elle est d'un vert bleuâtre

pâle, qui devient plus blanc si l'on augmente l'intensité du courant moléculaire; elle ne donne pas de raies spectrales.

L'oxyde de lanthane, précipité à l'état d'hydrate et mis ensuite en ignition, ne manifeste aucune phosphorescence. Si on le chauffe au chalumeau pendant un certain temps, il donne une belle phosphorescence brune.

L'oxyde de didyme, obtenu par l'ignition de l'hydrate, ne montre presque aucune phosphorescence; le peu qu'il en a semble donner un spectre continu avec une large bande noire dans le vert jaune. Si l'on examine la lumière réfléchie par cet oxyde lorsqu'il est éclairé par la lumière naturelle ou une lumière artificielle, on voit la même bande noire; si l'on opère avec une fente étroite et un rayon solaire, cette bande se résout en une série de raies fines qui occupent la position du plus large groupe de raies d'absorption dans le spectre de transmission des sels de didyme.

L'yttria donne une lumière verdâtre terne, avec spectre continu.

L'erbine a une phosphorescence jaunâtre; elle donne un spectre continu dont le vert est coupé, aux longueurs d'onde 520 et 523, par les deux bandes noires bien tranchées qui caractérisent si bien cet oxyde. Ces raies se distinguent facilement dans la lumière que réfléchit l'erbine éclairée par la lumière naturelle. On sait que l'erbine solide, chauffée dans une flamme, émet une lumière verte et donne un spectre qui se compose principalement de deux raies vertes brillantes occupant la même place que les raies noires que l'on voit à la lumière réfléchie.

L'erbine présente un phénomène curieux lorsque, dans un vide très avancé, on y fait passer l'étincelle électrique. Les petites molécules d'oxyde qui se sont par hasard mises sur les pôles sont lancées au loin avec une grande vitesse, forment des lignes très brillantes et vont rebondir

sur les parois du tube; ces molécules restent rouges pendant un temps appréciable après qu'elles ont cessé de se mouvoir. Ce sont de bons exemples visibles de matière radiante.

L'acide titanique a une phosphorescence brun foncé, avec des points d'or çà et là.

L'acide stannique ne donne pas de phosphorescence.

Les oxydes de chrome, de fer et de cérium n'ont pas de phosphorescence appréciable.

La magnésie a une phosphorescence d'un rose opalescent; point de raies spectrales.

La baryte anhydre n'a pour ainsi dire pas de phosphorescence. Au contraire, la baryte hydratée émet une lumière d'un jaune orangé vif; son spectre est continu, avec concentration de lumière dans l'orangé jaune.

La strontiane hydratée donne une phosphorescence d'un beau bleu foncé; examinée au spectroscope, la lumière émise manifeste un grand accroissement d'intensité à l'extrémité bleue et violette, sans raies ni bandes.

La chaux offre une phosphorescence d'un jaune orangé vif, qui se change en bleu opale sur les points où le courant moléculaire élève la température. Au foyer d'un pôle concave, la température de la chaux monte jusqu'au rouge blanc, avec émission d'une lumière fort vive. Cet oxyde devient phosphorescent lorsque la pression est encore au-dessus de 5^{mm}, et il devient de plus en plus brillant tant que l'électricité peut passer dans le tube. Après l'arrêt du courant, on voit une lueur rémanente bien marquée. Il n'y a pas de raies dans le spectre de la phosphorescence.

Le carbonate de calcium (calcite) donne une vive phosphorescence, qui commence à se manifester lorsque le vide n'a encore atteint qu'un degré relativement peu avancé (5^{mm}). L'intérieur du cristal brille d'une vive lumière couleur paille; le rayon ordinaire et le rayon extraor-

dinaire ont des lumières de polarisations contraires. La calcite conserve une lueur rémanente plus longtemps que toutes les autres substances que j'ai étudiées. Après l'interruption du courant, les cristaux brillent d'une lumière jaune dans l'obscurité pendant plus d'une minute.

Le phosphate de calcium donne généralement une phosphorescence jaune orangé et un spectre continu; mais quelquefois il laisse voir une bande vert jaune superposée au spectre.

La potasse montre une faible phosphorescence bleue. Dans le spectre il y a concentration de lumière à l'extrémité bleue, mais la lumière est trop faible pour qu'on puisse découvrir les raies, s'il y en a.

La soude a une faible phosphorescence jaune et donne la raie jaune dans le spectre.

Le carbonate de lithium donne une faible phosphorescence rouge. Si on l'examine au spectroscope, elle laisse voir les raies rouge, orangée et bleue du lithium.

J'ai déjà dit que le diamant donne une très vive phosphorescence. Sous ce rapport, les pierres parfaitement claires et transparentes de la plus belle eau ne sont pas les plus remarquables; leur phosphorescence est généralement bleue. Les diamants qui à la lumière solaire manifestent une légère fluorescence, disparaissant par l'interposition d'un verre jaune, ont généralement une phosphorescence plus vive que les autres, et la lumière qu'ils émettent est d'un vert jaunâtre pâle.

La plupart des diamants qui donnent une lumière jaunâtre très vive sous l'action du courant moléculaire ont un spectre continu traversé par des raies brillantes dans le vert et le bleu. Une faible raie verte se manifeste vers la longueur d'onde 537; à 513 on voit une raie bleu verdâtre brillante, et à 503 une autre raie bleue brillante. Un espace un peu sombre sépare ces deux dernières.

Les diamants à phosphorescence rouge présentent géné-

ralement la raie jaune du sodium superposée à un spectre continu.

Il y a une grande différence dans le degré de vide auquel les diverses substances commencent à devenir phosphorescentes. Les unes ne commencent à briller que quand la raréfaction est assez avancée pour que l'espace vide ne soit presque plus conducteur, tandis que d'autres deviennent lumineuses lorsque l'éprouvette marque 5^{mm} ou 10^{mm} au-dessous de la hauteur du baromètre. Mais la majorité des corps ne deviennent phosphorescents que lorsqu'ils sont dans la région sombre du pôle négatif.

Dans l'analyse de quelques minéraux, les oxydes les plus rares que nous avons soumis à l'expérience, il s'est produit certaines anomalies qui semblent indiquer la présence possible d'autres éléments encore inconnus. Dans plusieurs cas il s'est formé un précipité terreux lorsque, chimiquement parlant, il ne devait pas y en avoir; ou bien encore, par précipitation et dissolution fractionnelle d'un oxyde considéré comme simple, il s'est séparé quelque chose qui, par ses caractères chimiques, n'était pas tout à fait identique à la masse générale; ou bien enfin les caractères chimiques d'un oxyde se sont trouvés assez bien d'accord avec ceux que leur assignent les auteurs, mais avec quelques différences physiques. Je me suis appliqué à soumettre tous ces corps irréguliers au bombardement moléculaire, et j'ai eu la satisfaction de découvrir une classe d'oxydes terreux qui ont une vive phosphorescence et en même temps donnent des spectres d'une beauté remarquable.

Le spectre que j'ai vu le plus souvent est donné par un oxyde terreux d'une faible couleur jaunâtre. Il se compose de plusieurs bandes, l'une rouge, l'autre orangée, l'autre citron, l'autre verte, presque équidistantes; la bande citron est plus large que les autres et très brillante. Ensuite vient une faible bande bleue, suivie de deux bandes

violet bleu très vives. Dans les circonstances les plus favorables, ces bandes sont sur un fond absolument noir; mais l'oxyde qui a fourni la substance en question donne un spectre continu, et ce n'est que quelquefois et en quelque sorte par accident que je l'ai assez séparé de l'oxyde anormal pour voir les bandes dans toute leur pureté. Un autre oxyde terreux donne un spectre semblable à celui que nous venons de décrire; mais le rouge manque dans ce spectre, et la bande orangée et la bande citron y sont doubles. Un troisième donne un spectre analogue, mais avec une raie jaune entre l'orangé double et le citron double; il y a aussi deux raies vertes étroites.

Je me contenterai de dire pour le moment qu'il y a là de fortes présomptions en faveur de l'existence d'un ou peut-être de plusieurs nouveaux corps simples. Je n'ai pu opérer que sur de très petites quantités, et, quand chaque pas en avant dans une opération chimique doit être contrôlé avec la machine pneumatique et la bobine d'induction, on ne peut marcher qu'avec une lenteur désespérante. Dans la recherche du thallium il ne fallait que quelques minutes pour prendre un peu d'un précipité sur un fil de platine, le mettre dans la flamme de l'alcool et chercher la raie verte dans le spectroscope. De cette façon l'on pouvait voir rapidement la manière dont le nouveau corps simple se comportait avec les réactifs, et l'on arrivait vite à trouver le moyen de le débarrasser des corps étrangers qui l'accompagnaient. Mais dans ce cas il n'en est pas ainsi : pour faire une épreuve spectrale, il faut placer dans un tube le corps que l'on veut étudier et faire un vide presque complet dans ce tube avant de pouvoir le soumettre au spectroscope. Au lieu de prendre deux minutes, chaque opération exige une demi-journée, et les tâtonnements inséparables de ces recherches ne peuvent manquer de se prolonger beaucoup.

Le chimiste doit aussi se tenir en garde contre certaines

causes d'erreur auxquelles on peut aisément se laisser prendre si l'on n'est averti : je veux parler de la modification profonde que la présence du fluor, du phosphore, du bore, etc., apporte aux réactions chimiques d'un grand nombre de corps, et de l'action que la présence d'une grande quantité d'un corps exerce sur les propriétés chimiques d'un autre qui se trouve par hasard en très faible quantité.

La production d'un spectre de phosphorescence discontinu ne suffit pas par elle-même pour prouver l'existence d'un corps nouveau. Jusqu'à présent ce fait n'est qu'un moyen de vérification utile à l'appui des recherches chimiques. Mais si je constate que le même corps terreux qui donne un spectre peut toujours s'obtenir en soumettant un minéral à un certain traitement chimique, si les actions chimiques qui ont séparé ce corps anormal sont telles qu'il ne puisse y avoir là qu'un nombre limité de corps simples, si je reconnais qu'il est impossible de produire une substance qui donne un spectre discontinu pareil en mélangeant ensemble un nombre quelconque des corps qui peuvent seuls exister après le traitement chimique employé, alors, prenant tous ces faits en considération et donnant à la réaction spectrale qui s'est produite toute l'importance qu'elle mérite, je ne puis m'empêcher de conclure que la manière la plus probable d'expliquer ces anomalies est de les attribuer à la présence de quelque corps inconnu, dont les réactions chimiques ne sont pas assez marquées pour que les chimistes aient pu le distinguer des autres corps auxquels il se trouve associé.

RECHERCHES SUR LES SELS BASIQUES ET SUR L'ATAKAMITE;

PAR M. BERTHELOT.

---

1. J'ai eu occasion de faire quelques observations sur un sel basique remarquable, l'atakamite, formé par l'association d'un chlorure métallique et d'un oxyde, sel qui existe dans la nature et qui se produit parfois dans le laboratoire. Ces observations jettent un certain jour sur les conditions générales qui règlent la formation et les réactions des sels basiques.

2. La substance sur laquelle j'ai opéré m'avait été donnée par M. Debray. Elle répondait à la formule connue

$$CuCl, 3CuO, 4HO.$$

	Trouvé.	Calculé.
Cu	57,5	57,1
Cl	16,1	16,0
HO	16,9	16,2

3. Ce corps peut être séché sans perte notable d'acide; mais sa dessiccation exige une température assez élevée. Vers la fin, il se sublime une trace de chlorure de cuivre; en même temps, la masse noircit, se ramollit et devient visqueuse et adhérente aux parois de la nacelle; comme si elle se trouvait alors séparée en chlorure cuivrique fondu et résinoïde, et en oxyde solide : on reviendra sur ce point. L'atakamite séchée avec précaution répond à la formule

$$CuCl, 3CuO.$$

	Trouvé.	Calculé.
Cl	19,1	19,1

4. J'ai déterminé la chaleur de formation de l'oxychlo-

rure de cuivre, tant hydraté qu'anhydre, en le dissolvant dans l'acide chlorhydrique étendu :

$CuCl, 3CuO, 4HO$ (222^{gr}) + $4HCl$ étendu, dégage. $+16^{Cal},5$
$CuCl, 3CuO + 4HCl$ étendu » . $+27^{Cal},4$

En admettant, d'autre part,

$$\left.\begin{array}{ll} CuCl + \text{eau} = CuCl \text{ étendu.} & +\ 5^{Cal},5 \\ 3CuO + 3HCl \text{ étendu....} & +7,5 \times 3 = 22^{Cal},5 \end{array}\right\} = 28,0$$

on tire d'abord de ces chiffres

$$3CuO + CuCl + 4HO \text{ liq.} = CuCl, 3CuO, 4HO, \text{dég.} + 11,5;$$

l'eau étant envisagée comme solide, on aurait + 8,6.

Le dernier nombre ne varie guère entre 15° et 100°; mais le premier croît, avec chaque degré de température, d'une quantité voisine de la différence qui existe entre les chaleurs spécifiques de l'eau liquide et de l'eau solide, soit, pour $4HO$: $+0,018\,t$; ce qui fait à 100° une variation de + 1,53 et porte la chaleur totale de formation de l'atakamite, à 100°, vers $+13^{Cal},0$.

La valeur + 11,5 a été vérifiée en traitant l'atakamite par la potasse étendue, qui la change en hydrate de cuivre :

$3CuO, CuCl, 4HO + KO$ étendue, dégage...... + 0,17

La potasse étendue, dans les mêmes conditions, développe, en agissant sur le chlorure cuivrique étendu,

$$+13,7 - 7,5 = +6,2;$$

d'où il résulte que la réaction du chlorure cuivrique dissous sur l'oxyde de cuivre a dû dégager au préalable

$$+6,2 - 0,17 = +6,0.$$

Si l'on ajoute à ce nombre la chaleur dégagée par la dissolution préalable du chlorure cuivrique anhydre, soit $+5,5$, on retombe sur $+11,5$.

5. On voit par là que la réaction du chlorure cuivrique dissous, soit sur la potasse, soit sur l'oxyde de cuivre, dégage à peu près la même quantité de chaleur : le déplacement de la potasse par l'oxyde de cuivre employé en excès, dans le chlorure de potassium, n'exigerait donc que le concours d'une faible énergie supplémentaire.

6. La formation de l'oxychlorure de cuivre anhydre ne dégage que très peu de chaleur :

$$CuCl + 3CuO = 3CuO, CuCl, \text{ dég. } +28,0 - 27,4 = +0,6.$$

On conçoit dès lors que ce composé présente, surtout à chaud, des propriétés fort voisines de celles d'un simple mélange. La stabilité remarquable de l'atakamite résulte de la perte d'énergie qui s'est produite, lors de l'association de l'eau avec le chlorure de cuivre et l'oxyde de cuivre, perte représentée par $+11^{Cal},5$ avec ces corps séparés, $+10^{Cal},9$ avec les mêmes corps déjà associés; en d'autres termes, *c'est l'eau qui sert de lien principal au système complexe formé par l'oxychlorure.*

Cette circonstance ne permet pas d'admettre que l'atakamite résulte de la substitution de l'oxyde métallique à l'eau d'hydratation du chlorure cuivrique, comme on l'avait supposé autrefois pour certains sels basiques. En effet,

$CuCl + 2HO$ (solide), dégage..............	$+1,9$
$CuCl + 3CuO$ dégage seulement............	$+0,6$

7. La chaleur de formation de l'atakamite est si considérable, qu'elle explique la production de ce composé, observée dans une multitude de circonstances. Par exemple, l'oxyde de cuivre hydraté, employé en excès, doit pré-

cipiter le chlorure de cuivre de ses dissolutions. En effet, la chaleur dégagée par cette précipitation est égale à + 11,5, chiffre fort supérieur aux $+5^{Cal},5$ développées par la simple dissolution du chlorure anhydre.

En fait, je me suis assuré qu'il suffit d'ajouter 3 équivalents de potasse à une dissolution renfermant 4 équivalents de chlorure de cuivre, pour précipiter la totalité du cuivre et obtenir une liqueur neutre et incolore. Avec 2 équivalents de potasse et 3 équivalents de chlorure cuivrique, au contraire, la précipitation est incomplète.

J'ai confirmé ces résultats, en mesurant la chaleur dégagée dans la précipitation fractionnée du chlorure cuivrique :

CuCl ($1^{éq} = 2^{lit}$)	$+ \frac{1}{4}$ KO	($1^{éq} = 2^{lit}$)	dégage	+ 2,24
»	$+ \frac{1}{3}$ KO	»	....	+ 4,38
»	$+ \frac{3}{4}$ KO	»	...	+ 6,0
»	+ 1 KO	»	....	+ 6,2

On voit d'abord que les premières fractions de potasse dégagent plus de chaleur que celle qui répondrait à une séparation d'oxyde de cuivre équivalente (+ 2,2 au lieu de + 1,5; + 4,4 au lieu de + 3,1); on voit, en outre, que presque toute la chaleur est dégagée par les trois premiers quarts de potasse, lesquels ne laissent pas de sel de cuivre en dissolution.

Ce sont là des observations fort importantes pour l'analyse, car elles montrent qu'un sel métallique peut être précipité complètement, et la liqueur résultante être neutralisée, sans qu'il y ait équivalence entre l'alcali précipitant et l'acide du sel métallique : une portion de ce dernier peut, on le voit, être entraînée dans le précipité. Un grand nombre de sels métalliques se comportent d'une façon analogue.

8. Montrons enfin comment on peut concevoir la formation de l'oxychlorure de cuivre, au sein d'une solution aqueuse de chlorure cuivrique, sous l'influence de l'échauffement, et surtout en présence de certains sels. Il suffit pour cela d'envisager, d'une part, la diminution graduelle de la chaleur de formation du chlorure de cuivre dissous avec la température, et d'autre part la dissociation, c'est-à-dire la décomposition partielle en chlorure moins hydraté, sinon même anhydre, des hydrates de chlorure cuivrique existant dans les dissolutions de ce sel. Précisons par quelques données numériques.

9. La formation du chlorure cuivrique étendu, au moyen de l'oxyde de cuivre et de l'acide chlorhydrique étendu, vers 15°,

$$HCl + 200\,HO + CuO = CuCl + 201\,HO,\ \text{dégage} + 7^{Cal},5.$$

Cette quantité est d'ailleurs à peu près la même avec l'oxyde anhydre et avec l'oxyde hydraté. A 100°, d'après les chaleurs spécifiques données par M. Marignac, elle se réduit à $+ 6,0$. Ces chiffres peuvent être envisagés comme se rapportant à des liqueurs qui renferment surtout un chlorure de cuivre hydraté, tel que $CuCl, 2HO$.

Mais la chaleur de formation d'un équivalent de chlorure de cuivre anhydre, supposé séparable des liqueurs par quelque réaction supplémentaire, à partir des mêmes composants, serait moindre; elle se réduirait à $+ 4^{Cal},0$ vers 100°, soit $+ 12,0$ pour $3\,CuCl$.

Or ces chiffres sont tels, que la décomposition des 3 équivalents $CuCl$ en oxyde et acide, nécessaire pour la formation de l'atakamite, peut être effectuée par le travail exprimé par les 13^{Cal} dégagées à 100°, lors de la réunion des $3\,CuO$ produits par cette décomposition, avec un quatrième équivalent de chlorure. Il suffira donc que quelque condition, telle que l'échauffement ou la présence

d'un sel étranger, détermine au sein des liqueurs la dissociation de l'hydrate de chlorure cuivrique et la formation d'un peu de chlorure anhydre, pour voir apparaître l'atakamite.

Sans entrer plus avant dans cette discussion, que les données connues ne permettent pas d'approfondir davantage, je crois en avoir dit assez pour faire comprendre comment la dissociation des hydrates salins dans leurs dissolutions mêmes, la diminution de la chaleur de formation des sels dissous avec la température, enfin la chaleur propre de formation des sels basiques permettent de rendre compte de la décomposition des sels métalliques sous l'influence de l'eau qui les tient en dissolution.

NOTE SUR LE RENVERSEMENT DU SPECTRE DU CYANOGÈNE;

Par G.-D. LIVEING et J. DEWAR.

Au cours de maintes observations sur le renversement des raies des spectres métalliques, nous avons fréquemment observé des bandes de teintes sombres qui paraissaient être les bandes que l'on obtiendrait par le renversement de celles attribuées aux oxydes ou aux chlorures de divers métaux; nous avons vu ces bandes sombres plus particulièrement en expérimentant avec des composés des terres alcalines, et nous avons obtenu à plusieurs reprises un renversement de la série verte du magnésium et de l'hydrogène; mais, jusqu'à ces derniers temps, nous n'avions jamais vu de renversement des bandes du spectre du cyanogène, bien que notre attention eût été constamment portée sur ce spectre. Tout récemment, cependant, nous avons obtenu des photographies qui montrent le ren-

versement des raies de ce spectre, comprises dans le violet et l'ultra-violet; ce fait, surtout quand on le rapproche de la présence de ces bandes parmi les raies de Fraünhofer, présente peut-être assez d'intérêt pour justifier la publication de cette Note. Nous n'avons pas réussi à déterminer avec précision les conditions dans lesquelles on pourrait produire à volonté le renversement de ces bandes.

Les renversements les plus complets ont été obtenus par l'emploi de l'arc d'une machine de Siemens dans un creuset de magnésie, contenant une quantité considérable de cyanure de titane. Les photographies, dans ce cas, montrent un renversement très complet de cinq bandes, près de L, des deux fortes bandes près de N, et un renversement moins complet des six bandes commençant environ à la longueur d'onde 4215. Aucun autre cyanure métallique n'avait donné, quand on l'introduisait dans le creuset, un tel renversement; un courant de cyanogène, introduit dans ce creuset, au moyen d'un charbon perforé, ne produit pas non plus cet effet.

Divers autres composés azotés ont été essayés, mais le seul qui nous ait donné un effet approchant de celui produit par le cyanure de titane est le borate d'ammoniaque. Quelques photographies prises immédiatement après l'introduction du borate d'ammoniaque présentent distinctement le renversement du groupe de bandes près de L.

Dans un cas où l'on avait mis dans le creuset du magnésium métallique, ce qui est renversé dans la photographie de la série, c'est seulement la partie la plus rapprochée du groupe du magnésium; ce fait indique que le renversement est dû au fond brillant constitué par l'expansion des raies du magnésium.

Il ne peut être douteux que la plus grande stabilité du cyanure de titane et du borure d'azote, comparés aux

autres composés azotés, n'ait quelque influence sur le résultat; et la difficulté de produire le renversement à volonté n'est autre que celle de produire un *stratum* absorbant, une température assez élevée, en même temps qu'un fond suffisamment lumineux. Les circonstances qui assurent la première condition produisent presque toujours dans l'arc une radiation encore plus intense des rayons mêmes qui sont absorbés sans cette expansion des raies, présentée par l'absorption dans le cas de tant de spectres métalliques.

Les photographies prouvent, cependant, d'une manière évidente, qu'il est possible de réunir ces deux conditions.

TABLE DES MATIÈRES,

TOME XXIII (5e SÉRIE).

PLANCHES.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME XXIII (5e SÉRIE).

5393 Paris. — Imprimerie de GAUTHIER-VILLARS, quai des Augustins, 55.